

Санкт-Петербургский государственный университет
Институт Химии
Кафедра аналитической химии

Дипломная работа студентки VI курса Алексеевой О.М. на тему:
«Разработка производственной методики спектрального определения редкоземельных
элементов».

Выполнила студентка VI курса:
Алексеева О.М.

Заведующий кафедрой:
Проф., д.х. наук, Ермаков С.С.

Научный руководитель:
Проф., д. физ.-мат. наук, Дробышев А.И.

Санкт-Петербург
2016

Содержание

Введение.....	4
Глава 1 Редкоземельные элементы в жизнедеятельности человека, методы их получения и аналитического контроля в производстве.....	6
1.1. Применение редкоземельных элементов.....	6
1.2 Руды, минералы РЗЭ и основные месторождения.....	10
1.2.1 Выделение редкоземельных элементов из руд и минералов.....	12
1.3 Методы разделения редкоземельных элементов на группы.....	16
1.4 Аналитический контроль процесса разделения и методы, применяемые для него.....	20
1.4.1 Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА).....	21
1.4.2 Рентгенофлуоресцентный (РФА).....	23
1.4.3 Спектрофотометрия.....	24
1.4.4 Люминесценция.....	24
1.4.5 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС).....	25
1.4.6 Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААСА).....	26
1.4.7 Атомно-эмиссионный спектральный анализ.....	28
Выводы.....	31
2 Определение содержаний редкоземельных элементов методом АЭС-ИСП после их экстракционного разделения.....	33
2.1 Анализируемые объекты и стандартные образцы для градуировки анализа.....	33
2.1.1 Требования к процедуре отбора образцов из технологической линии.....	33
2.1.2 Особенности и разнообразие химического состава образцов и подготовка их проб к анализу.....	34
2.1.3 Приготовление образцов сравнения для градуировки анализа.....	34
2.2 Экспериментальная установка для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов с возбуждением спектра в источнике света с индуктивно-связанной плазмой.....	40
2.2.1 Источник света.....	41
2.2.2 Спектральный прибор и система освещения его входной щели.....	41
2.2.2.1 Спектральный блок.....	42

2.2.2.2 CCD детектор.....	44
2.2.2.3 Затвор.....	45
2.2.2.4 Принципы индуктивно-связанной плазмы.....	45
2.2.2.5 Система ввода пробы (горелка).....	46
2.2.2.5.1 Небулайзер и распылительная камера.....	46
2.2.2.6 Электропитание ВЧ.....	47
2.2.2.7 Контроль температуры.....	48
2.2.2.8 Вакуумная система.....	48
2.2.2.9 Система охлаждения.....	48
2.2.2.10 Внешнее подключение электроснабжения, газа аргона и охлаждающей жидкости.....	49
2.3 Основные рабочие параметры установки АЭСА-ИСП, при которых производилось количественное определение содержаний редкоземельных элементов в растворах.....	51
2.4 Результаты атомно-эмиссионного спектрального анализа проб производственных образцов на содержание в них РЗЭ.....	52
Выводы.....	92
Список используемой литературы.....	94
Приложение А.....	101
Приложение Б.....	102
Приложение В.....	108
Приложение Г.....	116

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (в дальнейшем РЗЭ) – это семейство из 17 химических элементов III группы периодической системы, включающее скандий (Sc), иттрий (Y), лантан (La) и лантаноиды: церий (Ce), празеодим (Pr), неодим (Nd), прометий (Pm), самарий (Sm), европий (Eu), гадолиний (Gd), тербий (Tb), диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm), иттербий (Yb) и лютеций (Lu). Элементы Ce-Eu называют легкими, а Gd-Lu-тяжелыми лантаноидами.

В последнее время РЗЭ приобретают всё более широкое значение и распространение в различных сферах деятельности человека. С каждым годом они все в больших количествах применяются в различных областях науки. И с развитием научно-технического прогресса все более важное значение в технологии редких и рассеянных элементов приобретают процессы выделения и разделения элементов и получения их соединений в чистом виде. В связи с этим различные предприятия, занимающиеся развитием редкоземельной промышленности в Российской Федерации, Китае, Казахстане, Австралии, США и других странах, разрабатываются методики для разделения и получения данных соединений из возможного исходного сырья со своих месторождений (Ловозерское, Хибинское Мурманской области, Томтор и др.), из продуктов переработки апатита (фосфогипс) и внедряют технологические схемы в производство.

Вследствие чего, важной задачей для вышесказанного является аналитический контроль при процессах выделения, разделения и получения редкоземельных элементов и их соединений; непосредственно в моей работе – это будет разработка методики атомно-эмиссионного спектрального определения содержаний редкоземельных элементов (церия, лантана, празеодима, неодима, самария, европия и иттрия) после экстракционного разделения исходного сырья по линии «неодим | самарий» и исследование растворов с производственного передела (исходный раствор на экстракцию, рафинат и реэкстракт) на градуировочных зависимостях различных по содержанию определяемых элементов, измеряемых на приборе Shimadzu ICPE-9000. Тем самым будет проверено влияние матричных составов проб на разных спектральных линиях и выбраны оптимальные рабочие линии.

Целью данной работы являлась разработка производственной методики спектрального определения редкоземельных элементов (оксидов церия, лантана, празеодима, неодима, самария, европия и иттрия) с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП/ ICP OES) после экстракционного разделения исходного сырья по линии «неодим | самарий».

Глава 1 Редкоземельные элементы, технологии получения концентратов и методы аналитического контроля их производства.

1.1 Области применения редкоземельных элементов.

Редкоземельные элементы (РЗЭ): лантаниды, а также причисляемые к этой группе иттрий и скандий, имеют стратегическое значение для всех развитых стран мирового сообщества. Роль РЗЭ в современной науке и технике исключительно велика. Развитие высокотехнологичных отраслей промышленности связано с использованием РЗЭ и их химических соединений. Масштабы использования «редких земель» во многом определяет уровень технологического развития страны и их потребность неуклонно возрастает. Прогнозируется, что в ближайшее время потребление РЗЭ будет превышать их мировое производство. [1]

Мировой рынок редкоземельной продукции уже давно захватил Китай, добившись монополии в связи с этим основные потребители редкоземельной продукции принимают меры, позволяющие уменьшить зависимость в этой области от Китая. В настоящее время разрабатывается целый ряд проектов, связанных с освоением новых месторождений РЗЭ и реанимацией законсервированных заводов, которые находятся в разной степени реализации. Естественно, и перед Россией стоит задача воссоздания собственного полного цикла производства редкоземельной продукции для удовлетворения внутренних потребностей, а также для экспорта, тем более что после распада СССР основные вовлеченные в переработку сырьевые источники РЗЭ и перерабатывающие редкоземельное сырье предприятия остались за пределами России.

Крупнейшими потребителями редких металлов являются страны, достигшие наибольших успехов в научно-техническом прогрессе, — США, страны Западной Европы, Япония. Стоит отметить, что Япония, не располагая собственными редкометально-сырьевыми ресурсами, имеет наибольшие темпы роста потребления редких металлов, исчисляемые для некоторых из них десятками процентов в год. При этом список стран, добывающих редкие металлы, является весьма коротким, и первое место по объемам добычи и экспорта занимает Китай, на долю которого приходится около 50% мировых запасов.

В промышленности РЗЭ находят применение не только в виде смесей, но и в виде индивидуальных элементов и соединений, причем, принимая во внимание

тенденции развития мировой промышленности и возрастающие требования к качеству исходных материалов, можно утверждать, что доля индивидуальных РЗЭ, в том числе высокочистых, будет только возрастать. В настоящее время в России отсутствует промышленное производство индивидуальных редкоземельных элементов, причем не только высокочистых, но и технической чистоты. В связи с этим должны быть решены вопросы не только извлечения суммы РЗЭ из различных видов сырья, но и их разделения, очистки и выделения в виде соединений индивидуальных РЗЭ. [2]

В связи с тем, что в своей работе я буду определять суммарную концентрацию редкоземельных элементов (ΣTREO), то сейчас более подробно опишу применение индивидуальных элементов и их соединений в различных отраслях.

Применение оксида церия включает в себя производство люминофоров, керамики, катализаторов, а также в металлургии: в стекольной промышленности церий рассматривается как самый эффективный стеклополирующий агент для точной оптической полировки. Также используется для окраски стекла с сохранением железа в его твердом состоянии. Способность церийсодержащего стекла блокировать ультрафиолетовые лучи свое применение нашло в производстве медицинской посуды и зубных протезов, иллюминаторов для космических аппаратов, а также в атомной технике.

Впервые в промышленных целях лантан был применен в газовых фонарях (1885). Обогащенный металлический лантан играет важную роль в производстве водородных батарей (мобильные телефоны), используется в лазерных кристаллах (Y-La-F). Лантан получил широкое распространение во многих областях науки и техники (оксид лантана): электроника, атомная и ядерная промышленность, оконная промышленность, автомобилестроение (производство аккумуляторов), производство оптических стекол для видео- и фотоаппаратуры.

Типичное применение оксида неодима включает в себя изготовление лазеров, окраски стекла или тонирования (фиолетовый цвет) и применение в качестве диэлектрика (оксид неодима), но самое интересное применение неодима – это изготовление постоянных магнитов неодим-железо-бор. Эти магниты широко используются в автомобилестроении с различными вариантами применения: стартеры, тормозные системы, регулировка сидений и в динамиках

автомобильных стерео систем, также он используется в электролучевых трубках для повышения контраста между красным и зеленым цветами. Неодимовое стекло используется в полупроводниковых лазерах, также в лампах накаливания для обеспечения более натурального освещения, также для зеркал заднего вида, чтобы исключить блики в ночное время (в автомобиле).

Оксид празеодима широко применяется в керамике, в телекоммуникационных системах (добавка в стекловолокно), также используется в качестве сцинтилляционного счетчика в медицинских сканерах. Основное качество - дополнительного элемента в различных соединениях и сплавах для легирования или сверхпроводимости.

Основное применение самария – производство постоянных магнитов на его основе, самарий-кобальтовый магнит ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$), также используется для производства лазеров благодаря своим диэлектрическим свойствам. Области применения: производство электронных часов, аэрокосмическое оборудование, микроволновые технологии. Оксид самария образует стабильные соединения с титаном благодаря своим диэлектрическим свойствам, пригодным как для покрытия, так и для производства конденсаторов микроволновых частот.

Основными областями применения оксида гадолиния являются электроника и атомная техника (для защиты от тепловых нейтронов). Оксид гадолиния используется для варки стекла, поглощающего тепловые нейтроны. Самый распространенный состав такого стекла: оксид бора-33 %, оксид кадмия-35 %, оксид гадолиния-32 %.

Оксид европия обладает уникальными люминесцентными свойствами. Использование голубых фосфоритов европия (оксид европия) нашло применение в цветном телевидении, компьютерных экранах и флуоресцентных лампах, его люминесцентными свойствами в медицине и хирургии.

Оксид иттрия используется в производстве электронно-лучевых дисплеев, в лазерах высокой мощности, в энергосберегающих светодиодах белого цвета, для увеличения прочности и долговечности алюминиевых и магниевых сплавов, в специализированных типах стекла и оптических линз, в различных электрических и газовых сенсорах, в высококачественной керамике, в декоративных фианитах и противораковых препаратах. [2-5]

Из вышесказанного можно заключить, что применимость редкоземельных элементов в науке, в производстве оптического стекла, магнитов, в космических исследованиях, в военных целях, в атомной энергетике и других областях деятельности человека достаточно многообразна. Так например, изготовление постоянных магнитов из неодима и самария связано с магнитными свойствами данных элементов – в свою очередь, данные магниты как компоненты поступают на производство таких устройств, как электрические двигатели, динамики, компьютеры, проигрыватели компакт-дисков, микроволновые печи, также они используются в датчиках, приборах, производственном оборудовании. Тем самым, получается ещё больший захват отраслей. Но главным требованием для элементов и их соединений служит качество получаемого продукта, поэтому необходим соответствующий аналитический контроль во избежание брака и сбоев в работе.

1.2 Извлечение редкоземельных элементов из руд и минералов.

Основными источниками РЗЭ являются минералы бастнезит, монацит, лопарит, урансодержащий фосфорит, апатит, эвдиалит. В мире имеется лишь небольшое число месторождений этих минералов, рентабельных для разработки и большинство из них находят вместе с ураном и торием. [2]

Если рассматривать по странам, то основными ресурсами редкоземельных элементов обладают следующие[3]:

1) Китай – он является монополистом в сфере редких земель. Согласно оценке специалистов в стране сконцентрировано более 40% всех мировых запасов РЗЭ.

2) Страны СНГ (РФ, Казахстан, Киргизия, Белоруссия) – по сведениям Industrial Mineral они занимают второе место по запасам сырья.

3) в США основным минералом является бастнезит.

4) остальные страны, в их числе Австралия, Бразилия, Канада, Индия, Малайзия, ЮАР, Шри-Ланке, Таиланде и др., в которых расположены месторождения небольших запасов РЗ или однотипными минералами и рудами.

В Табл. 1 представлены данные из ряда доступных источников по месторождениям в различных государствах с указанием минералов/руд и выделяемым элементам.

Таблица 1 Данные по месторождениям по странам.

Страна	Месторождение/нахождение	Минерал/руда	Элементы
США	Mountain Pass (шт. Калифорния (компания Molycorp) (Pajarito Mountain, Gallinas Mountains)[4]	Бастнезит моцанит	РЗЭ РЗЭ,U,Th
Китай	Bayan Obo (Maoniuping/Dalucao, Weishan, Xunwu/Longnan) [4]	Бастнезит	РЗЭ
Австралия	Mount Weld (компания Lynas) (Jangardup, Brockman, Olympic Dam, Mary Kathleen) [4]	Моцанит	РЗЭ
Киргизия	Ак-Тюз [2]		РЗЭ, Pb, Mo
Казахстан	Коксенгирский рудный узел		ТЛ (Yb, Lu)
	Грачевский узел		Sm, Lu, Sc, Hf, Sb,

[6]			Zr, Nb, Y, Eu
	Балхашский узел		Ta, Hf, Eu, Yb, Lu
	Шоккарагайские рудопроявления и аномалии		РЗЭ, редкометалльные элементы
	Донецкое и Сырымбет		La, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu, Sc, Hf
	Лосевское	колумбит	Sm, Yb, Sc, Hf, U
	Кундыбай		РЗЭ, Ti
	Каратау	фосфорит	
	Верхнее Кайракты, Жанет, Южный Жаур, Коктенколь, Верхнее Эспе, Йосор, Карасу	урановые руды	Редкометалльные
	Дубравский, Красномайский и Барчинский	карбонатитановые руды	U
Белоруссия [4]	отвалы Гомельского химического завода	фосфогипс (при переработке апатита)	РЗЭ
РФ [7-8]	Ловозерское	лопарит эвдиалит	РЗЭ, Ti, Nb, Ta
	Хибинское	апатит- нефелиновые руды	РЗЭ
	Катугинское		Y
	Чуктуктонское		
	Томторское	руды, моцанит	РЗЭ, Nb

Поэтому в связи с потребностями РФ и в соответствии с программой «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности на период до 2020 года» была принята следующая подпрограмма 15 «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов», которая предусматривает освоение месторождений, т.е. вопросы добычи, производства и применение РЗЭ. [7] Вследствие этой программы группой ИСТ и компанией «РТ-Глобальные ресурсы» Госкорпорации "Ростех" был создан холдинг по добыче и переработке редкоземельных металлов, предприятие которое начало заниматься данным вопросом названо ТриАрк Майнинг. Партнеры собираются разрабатывать гигантское

1.2.1 Извлечение редкоземельных элементов из руд и минералов.

Данный процесс является неотъемлемой стадией в производстве индивидуальных редкоземельных элементов. Но дать краткое описание переработки минерального сырья редкоземельных металлов (РЗМ) затруднительно в связи с разнообразием состава минералов РЗ и сопутствующих им элементов, близость их свойств к свойствам редкоземельных металлов. Хотя в литературе [10] имеются основные стадии переработки:

- 1) вскрытие минералов кислотой или хлорированием и получение полупродуктов (солей или окислов), обогащенных РЗМ;
- 2) отделение РЗМ от металлов, им сопутствующих;
- 3) грубое разделение соединений РЗМ на фракции, обогащенные тем или иным металлом, но содержащие в меньшем количестве соединения прочих металлов;
- 4) тонкая обработка фракций для получения достаточно чистых растворов соединений отдельных компонентов и извлечение из этих соединений того или другого металла в чистом виде;
- 5) восстановление соединений до металла.

В настоящее время схема не сильно изменилась: к основным стадиям добавились усовершенствованные способы для выделения – такие как гравитационное обогащение и флотация. Первое применимо для выделения тяжёлых минералов – моцанита, ксенотима, бастнезита, эвксенита и др. Для выделения из смеси с другими минералами используют сочетание гравитационного электромагнитного и электростатического методов.

После обогащения сырья происходит химическая переработка рудных концентратов, которая включает в себя выщелачивание, отделение радиоактивных примесей, выделение химических концентратов РЗЭ (загрязненные оксиды, оксалаты, фториды, хлориды, сульфаты и др.). Далее полученный продукт идёт на разделение по группам (лёгкая и тяжёлая и индивидуально).

Сейчас я рассмотрю возможные способы выделения редкоземельных элементов из руд и минералов, представленных в разных работах. Для

выщелачивания применяют минеральные кислоты или щелочь, исходя из исходного сырья.

Обогащение калифорнийской бастнезитовой руды (7-10% оксидов РЗЭ) осуществляют флотацией, затем растворяют CaCO_3 в 10%-ной соляной кислоте, потом обжигают для удаления CO_2 , при этом Ce^{3+} переходит в Ce^{4+} . Получаемая концентрация оксидов РЗЭ порядка 85%. [11]

В работе [12] исследованы процессы извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса и куларита (отхода золотодобычи). Куларитовый концентрат с размером зерен 0,5–1,0 мм имеет следующий состав, % (мас.): 3,4 Si; 0,5 Th; <0,1 U; 60 РЗЭ. РЗЭ представлены фосфатами, в основном цериевой группы. Минерал легко вскрывается растворами серной кислоты, гидроксида натрия или спеканием с карбонатом натрия. Предложена технология разделения РЗЭ, полученных из куларита до концентратов лантана, церия, самарий-европий-гадолиниевого концентрата и неодима. Изучены особенности извлечения РЗЭ из другого типа отходов — фосфогипса, образующегося при сернокислотном вскрытии апатита. Предложена технология переработки фосфогипса, Данная технология обеспечивает 100%-ную утилизацию фосфогипса, являющегося комплексным химическим сырьем.

Если кратко излагать основные разработанные в ФГБУН ИХТРЭМС им. И. В. Тананаева КНЦ РАН решения [13] по извлечению концентратов редкоземельных металлов (РЗМ) из техногенных отходов и промежуточных продуктов сернокислотной переработки хибинского апатитового концентрата (ХАК):

- фосфополугидрата и фосфодигидрата;
- экстракционной фосфорной кислоты дигидратного процесса;
- а также из промпродукта азотнокислотной переработки ХАК - азотнофосфорнокислотной вымороженной вытяжки.

Эти методы позволяют осуществлять комплексную безотходную переработку фосфогипсов как текущего производства, так и накопленных в отвалах, принципиально совместимы со всеми типами действующих производств минеральных удобрений и представляются рентабельными даже до наступившего недавно резкого возрастания цен на продукцию РЗМ. Особое внимание уделено сорбционным методам извлечения РЗМ. Их использование позволяет значительно увеличить производство наиболее ценных из них, в том числе иттрия, РЗМ средней и

тяжелой групп. Получение этих элементов из апатитового концентрата в ближайшие годы должно стать основным источником их производства в России, особенно РЗМ средней и иттриевой групп, что позволит не только обеспечить потребности российской промышленности, но и создать базу для экспорта.

Также существуют ряд работ выделения РЗЭ сернокислотной переработкой из апатита и продукта его переработки фосфогипса с последующим контролем. [13-16]

В работе [17] представлены результаты по щелочному вскрытию красноуфимского монацита концентрированными растворами гидроксида калия. Монацит измельчали, смешивали с раствором гидроксида калия, нагревали в реакторе при 110–115 °С и перемешивании в течение 2–4 ч. Пульпу разбавляли водой в 2 раза и фильтрованием отделяли осадок гидроксидов тория, редкоземельных элементов (РЗЭ) и урана. Фильтрат упаривали в 3–4 раза, охлаждали и отделяли кристаллы трикалийфосфата. Осадок обрабатывали раствором азотной кислоты и отделяли нитраты РЗЭ фильтрацией. Из полученного раствора после дезактивации выделяли карбонаты РЗЭ, осаждая их карбонатом калия. Из оставшегося кека извлекали уран в форме $K_4[UO_2(CO_3)_3]$. Уран из раствора выделяли при осаждении полиураната аммония. Кек, содержащий торий, невскрытый монацит и породу, обрабатывали азотной кислотой с 50 % избытком для полного перевода тория и остатков гидроксидов металлов в раствор. Из торийсодержащего раствора торий извлекали осаждением карбонатом калия. Карбонат тория перерабатывали до оксида тория. Концентрат РЗЭ растворяли в азотной кислоте и лантан отделяли жидкостной экстракцией. На первой стадии церий отделяли электрохимическим окислением его до Ce^{4+} . Остальные РЗЭ разделяют с использованием каскадов по 70–80 ступеней каждый. При этом получают следующие продукты: лантановый и цериевый концентраты, самарий-гадолиний-иттриевый концентрат и неодим-празеодимового концентрата.

Из написанного ранее, компания ООО «ТриАрк Майнинг» была создана как проект для редкоземельного производства по переработке красноуфимских монацитовых концентратов и руд Томторского месторождения. Поэтому подробной технологической схемы переработки и выделения найти не получится в связи с разработкой этих процессов. Технология переработки самой руды разрабатывалась специалистами ИМГРЭ, ВИМС (г. Москва), ИМР (г. Симферополь) и Института

химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН) (г. Красноярск). Разработанная в ИХХТ СО РАН базовая схема обеспечивает комплексное, максимально полное использование этого уникального типа руд [18].

Из вышесказанного можно сделать следующие выводы:

- Основными источниками редкоземельного сырья в России для промышленной переработки на ближайший период остаются лопарит и апатит.

- Хранящийся в Красноуфимске монацитовый концентрат нуждается в полупромышленной проверке с точки зрения выбора метода вскрытия. Промышленное внедрение технологии переработки монацита будет способствовать ускорению ввода в эксплуатацию технологии переработки руд Томтора.

- Создание промышленной технологии переработки руд месторождения Томтор и ее реализация с извлечением всех ценных компонентов.

- Для того, чтобы занимать достойное место на рынке мировых производителей редкоземельной продукции, работы по таким месторождениям, как Томторское, Катугинское, Чуктуконское, и др., необходимо продолжать.

1.3 Методы разделения редкоземельных элементов на группы.

После переработки минералов и отделения РЗМ от металлов, им сопутствующих, следует стадия разделения. Данный процесс является достаточно сложной технологической задачей, что связано с исключительной близостью химических свойств этих металлов и их соединений. Как правило, первым этапом технологической переработки редкоземельного концентрата, очищенного от посторонних примесей, является разделение РЗМ по группам. Раньше для этой цели использовали методы фракционного осаждения (кристаллизации), а с модернизацией технологий сначала появилась ионнообменная сорбция[19], а далее и жидкостная экстракция. Исключение составляют некоторые процессы, основанные на изменении степени окисления некоторых элементов (например церия (4+) и европия(2+)). В настоящее время технологический процесс полностью заменен жидкостной экстракцией, что обусловлено легкостью реализации разделения РЗМ в непрерывном противоточном режиме. [11]

После внедрения данного метода разделения в процесс производства РЗЭ, наступила новая ступень развития и появились различные варианты модификаций экстракции.

Во-первых, использование различных классов экстрагентов : нейтральные, катионо- и анионообменные.

-Наибольшую известность получила экстракция РЗМ трибутилфосфатом (ТБФ), который является нейтральным. Процесс применим для нитратных и азотнокислых растворов. Длительное время экстракцию ТБФ также использовали для разделения РЗМ по группам и получения индивидуальных РЗМ. [20]

В качестве катионообменных экстрагентов применяют фосфорорганические и карбоновые кислоты. Наиболее известными представителями этих классов экстрагентов являются Versatic (разветвленная монокарбоновая кислота) и ди-(2-этилгексил)-фосфорная кислота (Д2ЭГФК), у карбоновых кислот коэффициент разделения меньше, чем у Д2ЭГФК (для сравнения 1,5-1,7 и 2,5-2,7). И несмотря на более низкие коэффициенты разделения, они длительное время использовались в технологии РЗМ, что связано с легкостью кислотной реэкстракции РЗМ и отсутствием образования осадков и гелей в органической фазе. Существенными

недостатками Д2ЭГФК являются проблемы кислотной реэкстракции из органической фазы тяжелой группы лантанидов и, нередко, образование гелей и осадков. [21,22]

Также есть работа [23], посвященная карбоновым кислотам, в частности нафтоновым, которые могут быть использованы в процессах экстракционного разделения и очистки РЗЭ(Ш). В литературных источниках отсутствуют систематические данные об экстракции индивидуальных РЗМ(Ш) карбоновыми кислотами из растворов с высокой концентрацией их солей.

В связи с вышеуказанными проблемами было предложено использовать алкилфосфиновые и алкилфосфоновые кислоты (отсутствие третьей фазы и повышение ёмкости экстрагента). Наибольшее использование на практике [24-29] нашел 2-этилгексил моно(2-этилгексиловый эфир) фосфоновой кислоты, известный под торговыми марками P507; PC-88A; Ionquest 801; SME 418.

В работе Луцкого Д.С. [30] изучено извлечение и разделение лантаноидов гидрометаллургическими методами при комплексной переработке низкоконтентированного сырья.

Во-вторых, возможность использовать режимы - стационарный и нестационарный; выбирать оптимальные условия для процесса путём регулирования расхода растворов экстрагента, промывных, омыления и др.

В связи с тем, что большинство процессов разделения элементов и изотопов проходят в стационарном состоянии системы и поэтому актуальность проблемы разделения и выделения лантанидов, изотопов некоторых элементов и веществ с близкими свойствами выдвигает задачу поиска новых путей разделения элементов в работе [31]. Для общих сведений о процессе экстракции с жидкими мембранами в нестационарных условиях: проведение процесса разделения РЗЭ вне условий термодинамического равновесия может опираться на различия в кинетике их комплексообразования в водной фазе и самого процесса их перехода из водной в органическую фазу.

В последнее время ведутся работы по использованию окислительно-восстановительных реакций для разделения элементов с близкими свойствами в гетерогенных процессах. В работах была выдвинута гипотеза о том, что разделение близких по своим химическим свойствам элементов будет проходить эффективнее в нестационарных, неравновесных условиях. Для выведения химической системы из

равновесия можно использовать влияние внешних факторов, которые способны влиять на химический потенциал одного из элементов системы. Традиционно для этого используются периодические химические реакции, например реакция Белоусова-Жаботинского (БЖ).

В литературе недостаточно сведений о применении жидких мембран в нестационарных системах и нет данных о перспективах их использования.

Для повышения эффективности разделения иногда используют комбинации экстрагентов, например, P507 с нафтеновыми кислотами или ТБФ. Однако в данном случае необходимо при переходе от одного передела к другому тщательно очищать водные растворы от примесей экстрагентов (в виде растворенных форм или микроэмульсий), чтобы обеспечивать неизменность составов экстрагентов.

Количественные характеристики промышленных схем, как правило, сохраняются в секрете. Тем не менее, в литературе публикуются результаты испытаний различных вариантов разделения с указанием некоторых технологических параметров. В частности, этой теме посвящена большая работа Такуры [32], который рассматривает комплекс проблем экстракционного разделения РЗМ, в том числе, и выделения элементов легкой и средней групп. Разработанная автором экстракционная схема выделения неодима 97% чистоты из редкоземельного концентрата, содержащего 20% оксида неодима и 6% оксида церия с использованием экстрагента PC-88A (P507). Извлечение неодима составило 90%.

Кроме того, очевидно, что процесс омыления существенно расширяет возможности для оптимизации и управления экстракционными каскадами и позволяет работать при максимально высоких емкостях органической фазы.

Если переходить непосредственно к тому процессу разделения, к которому разрабатывается производственная методика в данной работе, то к нему применима следующая схема разделения с участием экстрагента P507:

при разделении групп элементов в органическую фазу и далее в реэкстракт, переходят металлы, коэффициенты разделения которых равны или выше 1 по сравнению с извлекаемым металлом M2, а в водном растворе (рафинате) остаются катионы металлов, коэффициент разделения которых равен или менее 1 по сравнению с катионом M1.

Анализ литературных данных [28,32-34] показал, что моно-2-этилгексилэфир 2-этилгексил фосфоновая кислота является технологичным и перспективным экстрагентом для разделения РЗМ. Этот реагент имеет существенное преимущество перед ди2ЭГФК, который ранее применялся для этих целей. Реагенты нового класса (Р 507, РС 88А и др.) имеют меньшую константу кислотной диссоциации, что обеспечивает возможность более легкой кислотной реэкстракции лантанидов. Кроме того, для них в меньшей степени наблюдается образование гелей и осадков.

В Красноуфимском монацитовом концентрате и рудах Томторского месторождения, содержание лантанидов с некоторой периодичностью снижается с ростом порядкового номера. Поэтому, Экстрагируемость катионов РЗМ в системах с Р507 непрерывно возрастает с ростом порядкового номера лантанидов, что создает удобства для переработки, в том числе и при разделении РЗМ на группы. При разделении РЗМ в системах с Р507 (Д2ЭГФК, Цианекс 272) распространенным вариантом является применение противоточных экстракционных схем, включающих каскады экстракции, отмывку органической фазы и реэкстракцию. На первой стадии (экстракции) отделяют металл 2 (М2) от металла 1(М1), который остается в водной фазе. Поскольку из-за невысоких коэффициентов разделения в органическую фазу частично извлекается металл М1, его отмывают из экстракта кислотой или реэкстрактом, также в противоточном режиме. На заключительной стадии М2 реэкстрагируют кислотной обработкой с регенерацией органической фазы. [22]

Сложность всей технологической схемы обусловлена значительным временем выхода каскадов на стационарный режим при изменении условий процесса (изменение состава растворов и др.). В этой связи представляется важным математическое моделирование работы каскадов, позволяющее упростить выбор технологических схем и отработку режимов управления процессами разделения РЗМ. [28]

Важной технологической задачей является управление процессами разделения и поддержания устойчивой работы экстракционных каскадов и регулирование/корректировки их с помощью аналитического контроля.

1.4 Методы анализа, применяемые для контроля процессов извлечения и разделения редкоземельных элементов.

Для технологической схемы экстракционного разделения редкоземельных элементов требуется контроль содержания РЗЭ в исходном сырье, полупродуктах, т.е. в исходном растворе, рафинате и реэкстракте; также это необходимо для регулирования/корректировки процесса в режиме работы. Поэтому основные требования, предъявляемые к методам определения элементов, сводятся к сочетанию низких пределов обнаружения, высокой чувствительности и селективности, а также экспрессности.

Существуют различные методы определения редкоземельных элементов (объёмные, гравиметрические, электрохимические и оптические), которые в разное время использовали в аналитической практике. Кратко рассмотрим данные методы.

а) К объёмным методам анализа относятся титриметрические методы:

1) Окислительно-восстановительный метод. Основан на реакции восстановления, поэтому применим для церия и европия. В качестве восстановителя могут быть использованы многие соединения. Наибольший окислительно-восстановительный потенциал получается в системе с щавелевой кислотой. В качестве индикатора применяют преимущественно ферроин.

2) Комплексонометрический метод – образование комплексов главным образом с этилен-диамин-тетрауксусной кислотой или ее натриевой солью (Трилон Б). Однако, спектры растворов и константы нестойкости цветных комплексных соединений мало различаются в пределах группы РЗЭ. Поэтому комплексонометрическое титрование подходит для определения суммы содержания РЗЭ, а не индивидуальных элементов.

б) Гравиметрический метод представляет собой общий метод для группового определения суммы РЗЭ. В качестве осадителя наиболее часто используют оксалат натрия или аммония. Недостаток метода – длительность его выполнения.

в) Полярографический метод анализа.

В полярографическом методе анализа затруднения вызывает идентификация полярографических волн в силу расхождения значений потенциалов восстановления на ртутно-капельном электроде в растворах разной кислотности и близостью значений потенциалов для отдельных РЗЭ. [35]

В последнее время оптические методы получили широкое распространение и считаются весьма эффективными, чем ранее применявшиеся – титриметрический, гравиметрический и полярография.

Для определения РЗЭ следующие аналитические методы: инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), рентгенофлуоресцентный (РФА), спектрофотометрические (СФМ), люминесцентные, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС), атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААС), атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой (ИСП АЭС).

1.4.1 Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА).

Метод основан на регистрации искусственной радиоактивности, полученной при облучении образца нейтронами. В этом методе для облучения чаще всего используют тепловые (медленные) нейтроны с энергией 0,025 эВ, способные активировать почти все химические элементы, начиная с натрия с пределами обнаружения 10^{-4} - $10^{-12}\%$. Основное преимущество нейтронов низких энергий связано с тем, что они вызывают только одну ядерную реакцию, сечение которой, как правило, очень велико.

Однако определение с помощью активации тепловыми нейтронами легких элементов от Н до Ne, а также Mg, Al, Si, P и некоторых других связано со значительными трудностями из-за небольших сечений ядерных реакций, слишком малых или слишком больших полупериодов распада $T_{1/2}$ образующихся радионуклидов, низких энергий испускаемого γ -излучения или рентгеновского излучения. В этом случае используют нейтронно-активационный анализ на быстрых нейтронах (с энергией ~ 14 МэВ). Источник последних - нейтронный генератор. Сечение ядерных реакций на 3-4 порядка меньше, чем при активации тепловыми нейтронами. Однако быстрые нейтроны активируют легкие элементы, такие как O, N, Si, F, Al, Mg, поэтому пределы обнаружения последних составляют 10^{-3} - $10^{-5}\%$ [36].

Инструментальный нейтронно-активационный анализ – это вариант НАА, проведенный без химической подготовки образца, т.к. существует второй вариант метода с химической подготовкой образца называемый радиохимическим. При первом измерении идентифицируют и определяют содержание элементов,

образующих короткоживущие радионуклиды, при втором - элементы, образующие радионуклиды с большим временем полураспада $T_{1/2}$. [37].

Особенности данного метода [38]:

- пробоподготовки нет, как было написано ранее, тип пробы – твердая;
- мешающие влияния – спектральные, но их мало;
- предел обнаружения – 0,0001-1 мкг/г, по другому источнику [39] – 0,04 – 4 мкг/л;
- время анализа одной пробы на все элементы – 60 минут.

В отечественных работах НАА в последние 10 лет не использовали, хотя есть опыт, накопленный за предшествующие десятилетия в нашей стране. Его широко применяют при определении РЗЭ в геологических образцах, в образцах космического происхождения, а также в объектах окружающей среды, почвах и водах. В варианте ИНАА это неразрушающий пробу метод, отличающийся высокой чувствительностью и позволяющий определять РЗЭ на уровне ppm-ppb. Однако он неприменим, когда радионуклиды основы пробы с преобладающей радиоактивностью приводят к высокому фону в гамма-спектре. Следует отметить, что метод достаточно экспрессен только при определении элементов, образующих короткоживущие индикаторные радионуклиды с периодом полураспада меньше 30 минут, для долгоживущих - необходимо длительное время облучения. К недостаткам метода следует прибавить необходимость работы с радиоактивным материалом и высокую стоимость ядерных реакторов.

Что касается работ с участием ИНАА - они имеются, так например, в [40] описано использование данного метода для определения РЗЭ в стандартном образце песчаного морского осадка. В другой работе [41] описаны ряд редкоземельных меток и их детектирование методами НАА и ИСП МС –использование данных меток для маркировки чернил позволяет выявлять фальсификации в документах (область криминалистики).

Относительный вклад работ по ИНАА в отечественных публикациях достаточно невелик, чтобы рассматривать его в отдельности как метод, в зарубежных – он занимает весомую долю публикаций и работ (см. рис.1).

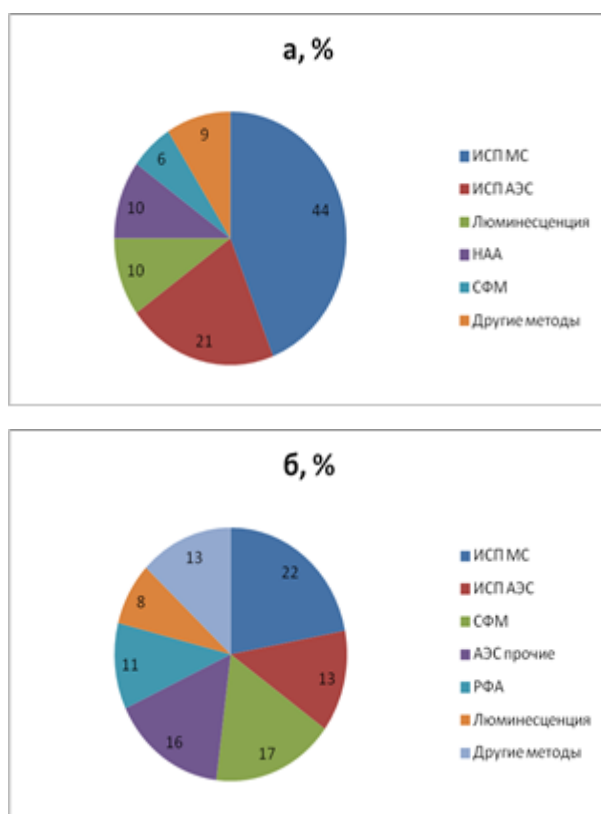


Рисунок 1. Данные [38] по вкладу работ, посвященных инструментальным методам определения РЗЭ, общее число зарубежных (а) и отечественных(б) публикаций.

1.4.2 Рентгенофлуоресцентный (РФА).

Рентгенофлуоресцентный анализ - это метод элементного анализа, основанный на взаимодействии вещества с высокоэнергетическим рентгеновским излучением, генерируемым рентгеновской трубкой, которое приводит к испусканию веществом вторичного рентгеновского излучения (рентгеновская флуоресценция). При этом атомы каждого химического элемента излучают фотоны со строго определенной энергией, которая фактически не зависит от химического строения вещества [42].

В рентгеновской спектрометрии существуют два подхода к измерению спектров рентгеновского излучения. В энергодисперсионном методе регистрируется энергия квантов флуоресценции в режиме счета фотонов. При втором подходе регистрируется и измеряется распределение интенсивности рентгеновского излучения по длинам волн (анализ с волновой дисперсией) [43]. Точность количественного РФА в значительной степени определяется правильностью и надежностью подготовки исследуемого материала к анализу.

В нашей стране данный метод занимает довольно большую нишу (Рис.1), это связано с высоким уровнем развития его у нас. Основным недостатком является довольно низкая чувствительность (порядка мг/кг), не позволяющая применять метод для прямого определения РЗЭ в микроколичествах. Из нижеприведённых работ данный аспект будет виден. Так в работе [44] описано применение электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа для определения высоких содержаний лантана, празеодима и неодима (0,5-30% масс.) в их минералах, в следующей [45] определяли содержания оксида иттрия (45-75% масс.) в редкоземельных концентратах. Метод РФА с волновой дисперсией применялся для определения РЗЭ в статье [46].

1.4.3 Спектрофотометрический анализ.

Спектрофотометрия или молекулярная спектрометрия в УФ и видимой области спектра – это разновидность фотометрических методов анализа и метод исследования растворов светопоглощающих соединений, основанный на законе Бугера-Ламберта-Бера (закон светопоглощения). Характеристическим свойством веществ является способность поглощать электромагнитное излучение (ЭМИ) определённых длин волн. Для определения концентрации вещества в поглощающей среде аналитическим сигналом служит оптическая плотность раствора, связанная с основным законом светопоглощения. [47]

Спектрофотометрия, особенно в варианте производной, использована для определения не слишком низких содержаний РЗЭ в смесях других РЗЭ в работе. [48] Остальные статьи, найденные мной [49-52] – описывают определение индивидуальных РЗЭ со специфичными для них реагентами и суммы РЗЭ в [53].

1.4.4 Люминесцентный анализ.

Люминесценция - это разновидность молекулярной спектрометрии в УФ и видимой областях спектра, заключающаяся на переходе из электронно-возбужденного в основное состояние с характеристическим излучением ЭМИ.

С учетом разных способов возбуждения молекул различают:

- радиолюминесценция (радиоактивные излучения);
- рентгенолюминесценция (рентгеновские лучи);
- электролюминесценция (в электрическом поле);
- хемилюминесценция (в результате экзотермической химической реакции);

- фотолюминесценция (УФ и видимый свет). [47]

Достоинство метода: высокочувствительное количественное определение микроконцентраций ($10^{-9} - 10^{-7}$ моль/л) аналитов в растворе.

Данный метод, как правило, используют для определения одного РЗЭ в присутствии редкоземельных элементов, причём чувствительность её невысока. Это относится также и к предыдущему методу. [38] В работе [54] проводили люминесцентное определение следов Eu(III) в высокочистом оксиде иттрия с использованием N,N',N''-трис(2,4-дигидроксиацетофенон) триаминотриэтиламина.

1.4.5 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС).

Масс-спектрометрия – метод исследования и анализа вещества, основанный на ионизации атомов и молекул, входящих в состав пробы, с последующим разделением образующихся ионов в пространстве или во времени в соответствии с соотношением масса/заряд и регистрации ионных токов полученных ионных пучков в качестве аналитического сигнала.

В зависимости от цели анализа существуют различные способы ионизации атомов: электронный удар, химическая ионизация, искровой разряд, лазерное излучение, бомбардировка пучком ионов. В неорганической химии для анализа элементного состава применяются жёсткие методы ионизации (ионизация в индуктивно-связанной плазме, термоионизация или поверхностная ионизация), так как энергии связи атомов в твёрдом теле гораздо больше и значительно более жёсткие методы необходимо использовать для того, чтобы разорвать эти связи и получить ионы [55].

В настоящее время для целей элементного анализа жидких и непроводящих твердых образцов преимущественно используется вариант масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ICP-MS или ИСП-МС).

Данному методу посвящено множество публикаций (см. Рис.1), различие в объёме работ связано, очевидно, с дороговизной и сложностью аппаратуры, однако для определения РЗЭ его применяют чаще всего и в РФ и за рубежом, поскольку он обладает крайне высокими чувствительностью и селективностью и дает возможность проводить многоэлементное определение в широком динамическом диапазоне. [38]

Далее можно отметить и расширить основные достоинства метода:

-позволяет определять молекулярную массу соединения, его элементный состав, а также устанавливать молекулярные массы сверхтяжёлых молекул.

- информация о структуре веществ доступна благодаря набору осколочных ионов, образующихся при распаде исходных молекул после их ионизации.

- масс-спектрометрия обладает феноменальной чувствительностью до 10^{-18} г, 10^{-22} М.

- обеспечивает уникальную возможность прямого анализа сложнейших смесей органических соединений без предварительного разделения, а также высочайшую скорость анализа. [56]

Опубликовано большое число работ, посвященных применению этого метода, в том числе отечественный обзор [57] по определению РЗЭ в геологических пробах. Также упоминается ИСП МС в статье об аналитических методах контроля при переработке апатита [58], возможности метода продемонстрированы на примере определения скандия, иттрия и РЗЭ в стандартных образцах сравнения базальта, андезита и ультрабазита [59]. В статье [60] определяли иттрий, цирконий, ниобий, гафний, тантал, торий в стандартных образцах магматических пород (серии ДВ) для уточнения аттестационных данных, т.к. точное соответствие стандартного образца анализируемой породе позволяет подобрать оптимальный метод химической пробоподготовки.

Таким образом, несмотря на выдающиеся аналитические характеристики, проблема мешающих влияний существует и в этом методе, что требует использовать математическую обработку спектра, масс-спектрометры высокого разрешения, реакционные или столкновительные ячейки, а также методы разделения и концентрирования. Использование в ИСП МС лазерного пробоотбора дает возможность устранить помехи, связанные с основой пробы; из мешающих влияний можно выделить изобарные наложения.

1.4.6 Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААСА)

Метод атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) основан на резонансном поглощении света свободными атомами, возникающем при пропускании пучка света через слой атомного пара. Селективно поглощая свет на частоте резонансного перехода, атомы переходят из основного состояния в возбужденное, а интенсивность проходящего пучка света на этой частоте экспоненциально убывает по закону Бугера-

Ламберта [61]. Атомно-абсорбционный спектральный анализ используется для определения металлов в субстратах органов и жидкостей человека (волосы, печень, почки, кровь, моча). При этом жидкие объекты могут быть проанализированы непосредственно, а твердые, как правило, подвергаются предварительному растворению [62].

В современной практике атомно-абсорбционного спектрального анализа наиболее часто используются два способа атомизации — атомизация в пламени и в электротермических атомизаторах [63].

Аналитическое пламя, обладающее малым собственным свечением, является удобным, стабильным и экономичным атомизатором. Проба вводится в пламя непрерывно и равномерно в виде аэрозоля. Пламенная атомизация обеспечивает высокую производительность и очень хорошую воспроизводимость результатов анализа (0,5-2%) связанную с высокой стабильностью данного источника атомизации. К недостаткам данного вида атомизаторов можно отнести: недостаточную чувствительность из-за малой эффективности распыления анализируемого раствора в пламя, низкой концентрации атомных паров (из-за разбавления их нагретыми газами пламени) и небольшого (~1 мсек) времени пребывания атомов в аналитической зоне, относительно большой объем пробы и невозможность определения элементов в порошковых и твердых пробах [64]. Кроме того, пламена не безопасны в работе и требуют расходов довольно больших объемов газообразных горючего и окислителя. Метод атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) обладает более высокой чувствительностью, однако обладает меньшей стабильностью работы и, следовательно, результаты анализа методом ААС-ЭТА имеют более низкую воспроизводимость (СКО 5-10%).

Метод ААС с атомизацией в пламени обладает недостаточной чувствительностью (пределы обнаружения РЗЭ составляет от десятых долей до десятков мг/л) и используется лишь для определения высоких содержаний (например, при анализа сплавов). Применение ААС с электротермическим атомизатором (ЭТА) осложняется сильным взаимодействием РЗЭ с материалом печи (карбидообразование), что также приводит к низкой чувствительности [38]. В работе [65] определяли неодим, европий и лютеций в воде, где для концентрирования использовали экстракцию и далее полученный раствор использовали для анализа

методом ААС с атомизацией в пламени. В статье [66] проводили определение РЗЭ методами ААС с атомизацией в пламени и ИСП АЭС, для первого были получены удовлетворительные результаты лишь для чистых кристаллов боратов и только для гадолиния.

1.4.7 Атомно-эмиссионный спектральный анализ

Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) - метод, основанный на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов и регистрации оптического спектра испускания возбужденных атомов. В качестве источников света для атомно-эмиссионного анализа используют пламя горелки или различные виды плазмы, включая плазму электрической искры или дуги, микроволновую и емкостную плазму, индуктивно-связанную плазму, тлеющий разряд полого катода, дуговой плазматрон [67].

Далее рассмотрим кратко каждый источник света в АЭС [62]:

- аналитическое пламя образуется при горении горючего газа или пара горючей жидкости в воздухе. Для устойчивого горения пламени необходимо, чтобы линейная скорость подачи горючей смеси газов в горелку была в 2-3 раза больше скорости распространения пламени в этой смеси (для каждой смеси своя скорость). Также важным параметром является температура в промежуточной зоне, так например для смеси пропан+воздух - 1800°C , ацетилен+кислород – (максимальная температура, достигаемая пламенами). В спектроаналитической практике пламя используется главным образом для анализа растворов, подача которых в плазму осуществляется с помощью различных распылительных систем.

- дуговой разряд. Электрическая дуга – вид газового разряда, который характеризуется большой плотностью тока и малым падением потенциала в плазме, образующейся между электродами. В аналитической практике используются дуговые разряды с плотностью тока приблизительно от 5 до 50 A/cm^2 при падении напряжения от 15 до 70 В. В качестве источника – постоянный или переменный ток (активированная дуга – переменное напряжение 220В с частотой 50Гц). Второй вариант применяется для качественного и количественного анализа металлов, сплавов, токонепроводящих порошков и растворов, первый – нестабильный источник, неприменим для легкоплавких сплавов.

- искровой разряд. Разряд в колебательной стадии происходит по трассе пробойного канала и представляет собой высокочастотный дуговой разряд с амплитудным падением напряжения на аналитическом промежутке 50-70 В. Применяется для анализа монолитных металлических образцов (стали, чугуны, сплавы), для сухих остатков растворов, размещенных на торце электрода (угольные или медные). Различают высоковольтный конденсированный искровой разряд и управляемая высоковольтная искра.

- тлеющий разряд постоянного тока возникает в разрядной трубке между анодом и катодом при пониженном давлении (0,1-10 торр) заполняющего трубку газа. Необходимая для возникновения разряда разность потенциалов между электродами составляет несколько вольт, а сила тока – от единиц до нескольких сотен миллиампер. Применяется для анализа следующих элементов – Cs, Hg, Tl, Zn, Cd, In, Bi, Pb, Sn,

- плазмотрон – источник света, в котором имеет место факельный разряд при атмосферном давлении в потоке рабочего газа, в качестве которого обычно используется аргон. В зависимости от вида электрического питания факельного разряда плазмтроны можно разделить на два типа: плазмотрон постоянного тока (дуговой) и высокочастотный, который получил название источника с индуктивно-связанной плазмой (ИСП).

Для первого типа характерно образование зоны бестоковой плазмы, которая и используется в качестве источника света. Поскольку сила тока дугового разряда достигает 100А, то катод необходимо охлаждать проточной водой. Кроме того, электроды в плазмтронах изготавливаются из эрозионно-стойких материалов. Они используются для анализа жидких проб и растворов, которые подаются в факел в виде аэрозолей из распылителей (аналогично тому, как в пламени). При постоянстве скорости подачи пробы в плазму, воспроизводимость результатов анализа лучше, чем в обычном дуговом разряде. Также здесь наблюдается снижение межэлементного и матричного влияния на интенсивность излучаемых аналитических линий определяемых элементов за счёт того, что разряд горит в потоке с большим расходом аргона.

Второй тип – это высокочастотный индукционно-плазменный разряд при атмосферном давлении («индуктивно-связанная плазма» или ИСП). Он используется с начала 60-х годов и в настоящее время получил широкое применение в

спектральном анализе металлов, сплавов, геологических проб, объектов окружающей среды, сельскохозяйственных и пищевых продуктов, а также органических веществ и материалов в биологии, медицине и фармакологии.

Преимущества индуктивно-связанной плазмы:

- отсутствие электродов, соприкасающихся с факелом, который образуется внутри выходного индуктора ВЧ - генератора;
- при достаточно большом расходе аргона (необходимом для данного источника) вводимая в факел ВЧ - разряда проба не оказывает заметного влияния на термодинамические параметры плазмы и в связи с этим отсутствуют межэлементные и матричные влияния на величину аналитического сигнала.

Вариант метода, где в качестве источника света выступает индуктивно-связанная плазма, является вторым по значимости определения РЗЭ в зарубежных работах и лишь четвёртое в отечественных публикациях (см. рис.1). Причина этого лежит, скорее всего, в экономической сфере, и большая доля работ по АЭС выполнена с классическими (преимущественно дуговыми) атомизаторами, характерная для традиции российского инструментального анализа и лишь единичные зарубежные работы подобного рода, т.к. за рубежом данный метод полностью вытеснил дуговой атомизатор и другие. [38]

Существует ряд публикаций, посвященных определению РЗЭ в различных объектах методом ИСП АЭС, так например в работе [68] изучено их накопление в почвах при обработке суперфосфатом кальция. Также разработан экспрессный метод [69] определения РЗЭ в апатите, который служит индикатором для разведки в гранитных породах. Обработку апатита проводили раствором азотной кислоты и определение элементов осуществляли после разделения на катионообменной смоле, что позволило установить распределение РЗЭ для большинства пород. В работах [57-58,70] описано применение метода ИСП АЭС в производственных целях для определения РЗЭ.

Выводы

Если рассматривать все методы представленные мной, то видна заметная тенденция вытеснения методов спектрофотометрии, люминесценции, электрохимических, атомно-абсорбционной спектрометрии более функциональными и модернизированными, как например ИСП АЭС и ИСП МС. У первых двух можно выявить одноэлементность и невысокую чувствительность и селективность, электрохимические методы также обладают недостаточной чувствительностью и они не позволяют проводить многоэлементное определение; ААС – обладает высокой чувствительностью, но это одноэлементный анализ. Данные недостатки существенны для определения РЗЭ в производственной практике, т.к. экспрессность важна в работе.

ИСП АЭС и ИСП МС - это два метода с более новым источником возбуждения спектра. Источником является индуктивно-связанная плазма – достаточно перспективный и набирающий популярность в России в связи с физическим и моральным устареванием традиционных атомизаторов, например дуговых из-за трудоёмкой пробоподготовки и отсутствием твердых образцов сравнения. Если сопоставлять вышеуказанные методы, то из-за значительной стоимости аппаратуры масс-спектрометров (порядка 4-5 млн рублей) не каждое производство может его себе позволить, хотя по техническим характеристикам они оба обладают высокой чувствительностью и многоэлементным определением. Вследствие этого, в моей работе фигурирует ИСП АЭС.

Данный метод характеризуется универсальностью, высокой чувствительностью, хорошей воспроизводимостью и широким диапазоном определяемых концентраций, также важным достоинством являются возможности экспрессного, одновременного количественного определения большого числа элементов при использовании малой массы пробы. Также требуется незначительная пробоподготовка в виде дополнительного разведения, так как анализируемые образцы, поступающие после разделения, находятся в виде жидких растворов.

Целью данной работы являлась разработка производственной методики спектрального определения редкоземельных элементов (оксидов церия, лантана, празеодима, неодима, самария, европия и иттрия) с использованием атомно-

эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП/ ICP OES) после экстракционного разделения исходного сырья по линии «неодим | самарий».

2 Определение содержаний редкоземельных элементов методом АЭС-ИСП после их экстракционного разделения.

2.1 Анализируемые объекты и стандартные образцы для градуировки анализа.

Сначала необходимо пояснить какие термины фигурируют в экстракционном разделении и дать их определение.

Экстракция жидкостная – процесс извлечения вещества, называемого целевым компонентом, из одной жидкой фазы в контактирующую и не смешивающуюся с ней другую жидкую фазу. Две взаимно нерастворимые жидкости и распределяемый между ними целевой компонент образуют экстракционную систему.

Реэкстракция – процесс, обратный экстракции.

Исходный раствор – какой-либо технологический раствор (водная фаза ВФ), который перерабатывается по экстракционной технологии.

Экстрагент – это органический растворитель, экстрагирующий (извлекающий) какое-либо вещество из исходного раствора. Каждый экстрагент при экстрагировании определенного компонента (например, металла) имеет определенную емкость. При ее достижении экстрагент насыщается. Насыщенный экстрагент называется экстрактом. Обратный промывной раствор – промывной раствор, который обычно готовится упариванием из части потока реэкстракта для обогащения органической фазы по извлекаемому компоненту и вытеснением из неё нежелательных примесей.

Экстракционная ступень состоит из одного экстракционного аппарата или камеры, или отстойника (смесителя-отстойника) и соответствует одной теоретической ступени массопередачи (разделения).

Экстракционный каскад – установка, состоящая из нескольких экстракционных аппаратов или ступеней соединенных последовательно по водной и органической фазам и разделённых на несколько контуров (экстракционный, промывной и т.д.).

Экстракционное разделение – разделение элементов или групп элементов с помощью жидкостной экстракции.

Рафинат – водная фаза выходящая из экстракционного контура каскада.

Реэкстракт – водная фаза насыщенная извлекаемым компонентом, выходящая из контура реэкстракции.

2.1.1 Требования к процедуре отбора образцов из технологической линии.

Отбор пробы зачастую определяет результаты анализа. Важен выбор места, средства отбора, чистота пробоотборников и тары для хранения пробы.

Согласно технологической схеме (Приложение А), отбор проб рафината и резкстракта проводился на выходе из соответствующих камер (1-36). Исходный раствор после приготовления сдавался на анализ.

Основные принципы:

- пробы, отобранные для анализа, должны быть достаточно представительными и отражать состав объекта в миниатюре;
- сохранить свой состав до начала анализа;
- проба должна быть гомогенной.

2.1.2 Особенности и разнообразие химического состава образцов и подготовка их проб к анализу.

Как было написано ранее, моей задачей является исследование растворов с производственного передела (экстракционное разделение РЗЭ по линии Nd|Sm) таких как, исходный раствор, рафинат и резкстракт, на градуировочных зависимостях различных по содержанию определяемых элементов (церия, лантана, празеодима, неодима, самария, европия и иттрия).

Исходный раствор на экстракцию приготовлен растворением карбонатов РЗЭ (в этих целях использовались товарные карбонаты РЗМ Соликамского магниевого завода, т.к. они близки по отношению к монацитовому концентрату).

Рафинат содержит преимущественно церий, лантан, празеодим и неодим (отношение этих элементов в оксидной форме к суммарному содержанию РЗО в растворах порядка 90-95%), остальное приходится на Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Eu_2O_3 , Y_2O_3 .

Резкстракт содержит преимущественно самарий, гадолиний, (отношение этих элементов в оксидной форме к суммарному содержанию РЗО в растворах порядка 80%).

Получаемые растворы подготавливались к анализу следующим образом:

- исходный раствор, рафинат, резкстракт разбавляли дистиллированной водой для получения значений концентраций элементов, попадающих в диапазон градуировочных зависимостей.

2.1.3 Приготовление образцов сравнения для градуировки анализа.

При подготовке эксперимента были приготовлены растворы индивидуальных редких элементов концентрацией 5 г/л (5000мкг/мл) в расчете на оксид элемента. Для этого навеску прокаленного при 900 °С стандартного образца оксида элемента порядка 1,25 г, поместили в стакан на 250 мл, добавили 20 мл дистиллированной воды и 8 мл царской водки ($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1:4$) растворили при нагревании и довели раствор до кипения. Охлаждённые растворы перевели в мерные колбы на 250 мл, довели до метки дистиллированной водой.

Далее из этих растворов индивидуальных элементов концентраций 5г/л (5000мг/л) были приготовлены многоэлементные образцы сравнения следующих составов (размерность концентраций – мг/л(ppm)) (Табл.2-4):

Таблица 2: Многоэлементный образец сравнения состава Соликамского карбоната (исходного раствора на экстракцию) и рафината (№1).

	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
St_хол	0	0	0	0	0	0	0	0
St_1	0,650	0,3	0,15	0,06	0,01	0,010	0,010	0,01
St_2	2,000	1,0	0,425	0,175	0,035	0,0025	0,005	0,0025
St_3	6,5	3,0	1,5	0,60	0,10	0,10	0,100	0,10
St_4	8,0	4,0	1,7	0,70	0,14	0,01	0,020	0,01

Таблица 3: Многоэлементный образец сравнения состава, содержащего все определяемые элементы в равных количествах (№2).

	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
St_хол	0	0	0	0	0	0	0	0
St_1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
St_2	1	1	1	1	1	1	1	1
St_3	5	5	5	5	5	5	5	5

Таблица 4: Многоэлементный образец сравнения состава реэкстракта, содержащего самарий и гадолиний (№3).

	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
St_хол	0	0	0	0	0	0	0
St_1	0	0	0	0	10	10	0
St_2	0,5	0,5	0,5	0,5	10	10	0,5

Далее из растворов концентраций 5000мг/л были приготовлены образцы сравнения для каждого элемента для учёта влияний на различных градуировочных зависимостях различного состава (Табл.2-4) следующих концентраций (Табл.5-12)

Таблица 5: Образцы сравнения для оксида церия.

CeO ₂	мг/л
St_хол	0
St_1	1
St_2	10

Таблица 6: Образцы сравнения для оксида лантана.

La ₂ O ₃	мг/л
St_хол	0
St_1	1
St_2	10

Таблица 7: Образцы сравнения для оксида неодима.

Nd ₂ O ₃	мг/л
St_хол	0
St_1	1
St_2	10

Таблица 8: Образцы сравнения для оксида празеодима.

Pr ₆ O ₁₁	мг/л
St_хол	0
St_1	1
St_2	10

Таблица 9: Образцы сравнения для оксида самария.

Sm ₂ O ₃	мг/л
St_хол	0
St_1	1
St_2	10

Таблица 10: Образцы сравнения для оксида европия.

Eu ₂ O ₃	мг/л
St_хол	0
St_1	1
St_2	10

Таблица 11: Образцы сравнения для оксида гадолиния.

Gd ₂ O ₃	мг/л
St_хол	0
St_1	1
St_2	10

Таблица 12: Образцы сравнения для оксида иттрия.

Y ₂ O ₃	мг/л
St_хол	0
St_1	1
St_2	10

Также приготовлен стандартный образец состава цериевого концентрата Кц-2 ГСО 8556-2004, исходные данные по составу образца представлены в таблице 13. Разработчиком стандартного образца является ОАО «Российский научно-исследовательский и проектный институт титана и магния» (РИТМ)

Таблица 13: Нормированные метрологические характеристики.

Аттестуемая характеристика	Аттестованное значение СО, %	Абсолютная погрешность аттестованного значения СО, %
Массовая доля суммы оксидов РЗЭ	95,11	±0,47
Массовая доля церия	40,97	±0,80
Массовая доля лантана	21,57	±0,32
Массовая доля празеодима	4,91	±0,13
Массовая доля неодима	11,10	±0,17
Массовая доля самария	0,61	±0,02

Аттестуемые характеристики, аттестованные значения и погрешности аттестованных значений СО представлены в табл.11 при доверительной вероятности 0,95.

Разложение СО состава цериевого концентрата:

0,2г (0,2037г) СО помещают в стакан вместимостью 150см³, приливают 10 концентрированной азотной кислоты, выдерживают до растворения основной массы СО, затем прибавляют 10 35-37%-ной перекиси водорода и продолжают растворение при осторожном нагревании и упаривании раствора до объема 1-2 . Затем прибавляют 10 серной кислоты разбавленной 1:1 и упаривают до паров серного ангидрида, а затем до получения влажного кристаллического осадка солей. После охлаждения осадок растворяют в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 200 водой, прибавляют 10 соляной кислоты разбавленной 1:1, до метки доводят объем водой.

Таким образом, после разложения получен исходный раствор с концентрацией суммы оксидов РЗЭ равной 968,69 мг/л.

Расчёт данного значения производился следующим образом:

$0,2037\text{г}/0,2\text{ л}=1,0185\text{г/л} = 1018,5\text{мг/л} \cdot 0,9511 = 968,69\text{мг/л}$, где 0,9511 – это аттестованное значение СО (95.11%).

Таблица 14: Состав цериевого концентрата Кц-2, приготовленный для эксперимента.

	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
Кц-2	488,63	257,70	60,41	131,82	7,2036	0	0	0

Далее из него были приготовлены растворы образцов сравнения следующего состава (Табл.15).

Таблица 15: Растворы образцов сравнения Кц-2.

	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
St_хол	0	0	0	0	0	0	0	0
St_1	1,22	0,644	0,15	0,329	0,018	0	0	0
St_2	12,21	6,44	1,51	3,295	0,18	0	0	0
St_3	36,65	19,33	4,53	9,89	0,540	0	0	0

Также для рассмотрения в экспериментальной части был приготовлен раствор резкстракта без присутствия лантана (Табл.16) в связи с тем, что изначально технологическая лаборатория не рассматривала наличия этого элемента в

резкстракте, впоследствии La_2O_3 был добавлен к определению. Отсутствие оксида иттрия в растворе объясняется тем, что в исходном растворе для экстракции его нет.

Таблица 16: Раствор резкстракта для сравнения.

	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
St_хол	0	0	0	0	0	0	0
St_1	0	0	0	0	20	20	0
St_2	0,4	0,0	0,4	0,6	20	20	0,4

2.2 Экспериментальная установка для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов с возбуждением спектра в источнике света с индуктивно-связанной плазмой.

Проведение измерений проб и стандартных образцов в источнике света с индуктивно-связанной плазмой производилось на оптическом эмиссионном спектрометре ICPE-9000 фирмы Shimadzu. Блок-схема установки изображена на рис 2.

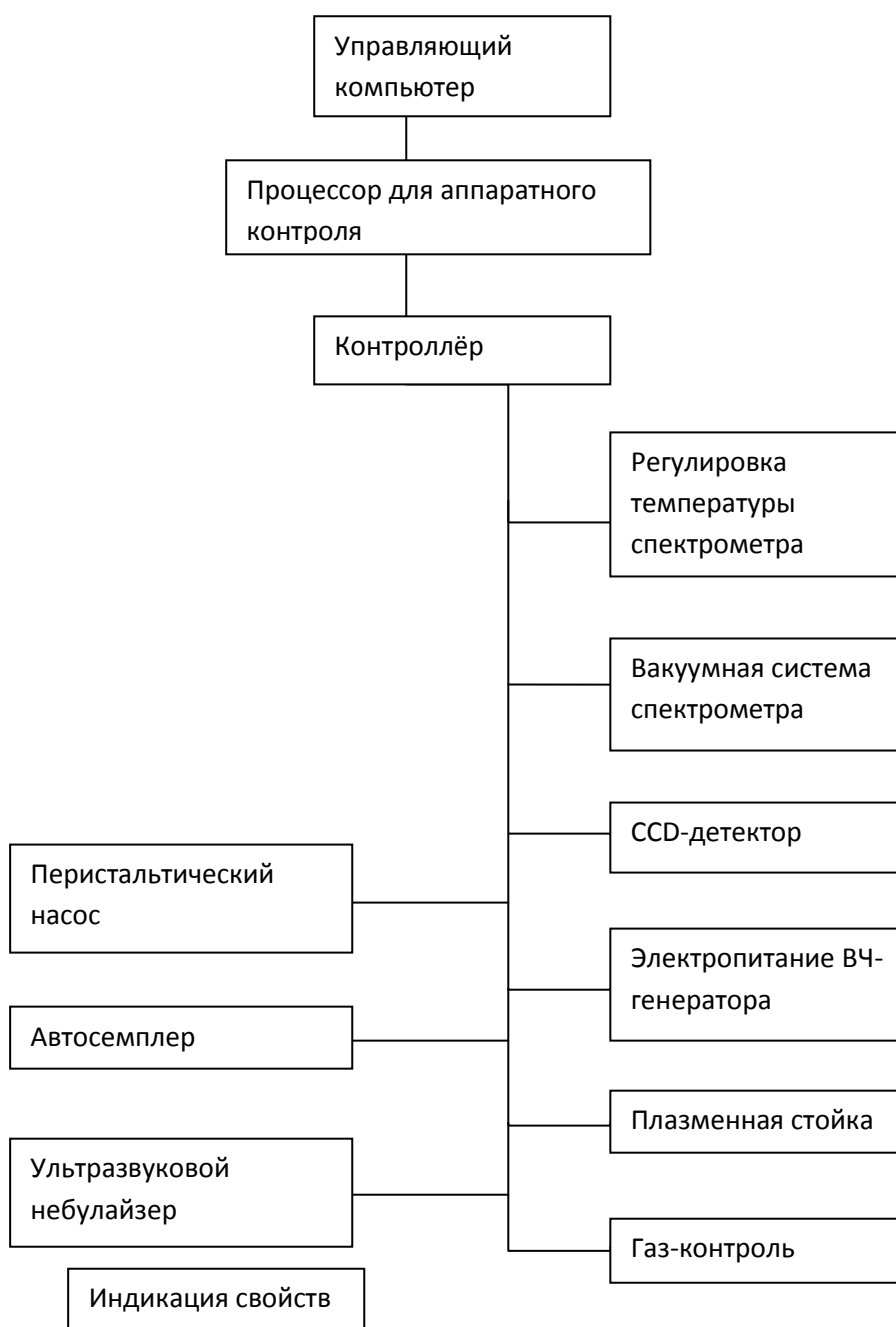


Рисунок 2: Блок-схема установки.

2.2.1 Источник света

В ICPE-9000 спектрометре генерируется высокотемпературная плазма путём ионизации аргона с использованием высокой частоты (27,12 МГц). Жидкие образцы поступают в распылитель, откуда в виде аэрозоля через распылительную камеру подаются в плазму, где микрочастицы распадаются на атомы, переходящие в возбуждённое состояние. Самопроизвольно возвращаясь в нормальное состояние, атомы испускают избыточную энергию в виде фотонов, совокупность которых образует эмиссионный спектр.

2.2.2 Спектральный прибор и система освещения его входной щели

Как видно из рисунка 3, прибор состоит из спектрометра, плазменной стойки и компьютера.

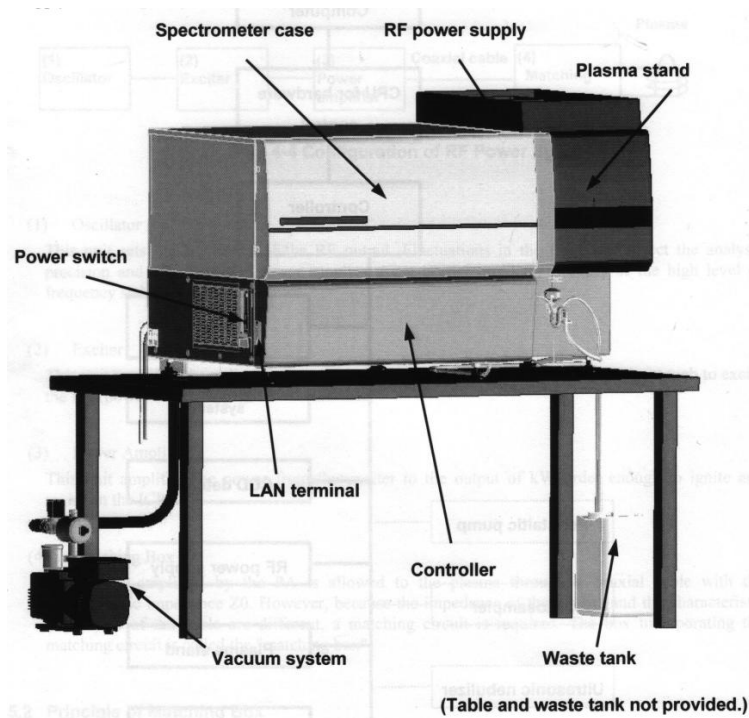


Рисунок 3: Внешний вид и конфигурация ICPE-9000.

В верхней секции расположен термостатируемый эшелле-спектрометр.

В нижней секции размещены вакуумная система, контроллер, который включает в себя газовый регулятор и контроль питания; система водяного охлаждения.

Также к прибору подключен автосемплер (вспомогательное оборудование, рекомендованное фирмой Shimadzu: автодозатор ASC-6100F).

Далее будут рассмотрены составляющие прибора: спектральный блок (эшелле-спектрометр, детектор), плазменный источник излучения (распылитель, распылительная камера и горелка), ВЧ-генератор, система охлаждения.

2.2.2.1 Спектральный блок.

Спектрометры в эмиссионном анализе должны уметь отделять очень большое число атомных спектральных линий и, следовательно, должны иметь большее разрешение, чем у спектрометров, используемых для атомно-абсорбционной спектрометрии. Дифракционная решетка используется в качестве спектрометра дисперсионного элемента. Это происходит потому, что сравнительно большие дифракционные решетки могут быть изготовлены, в отличие призм, а также они обеспечивают создание спектрометров, позволяющих достичь высокой разрешающей способности, либо при наличии большого количества пазов (например, последовательные спектрометры ИСП) или с помощью спектров более высокого порядка (для нашего случая, эшелле-спектрометр). Дифракционная решетка создается правящей большого числа параллельных, равноотстоящих канавок на поверхности стекла, на которую нанесён металл.

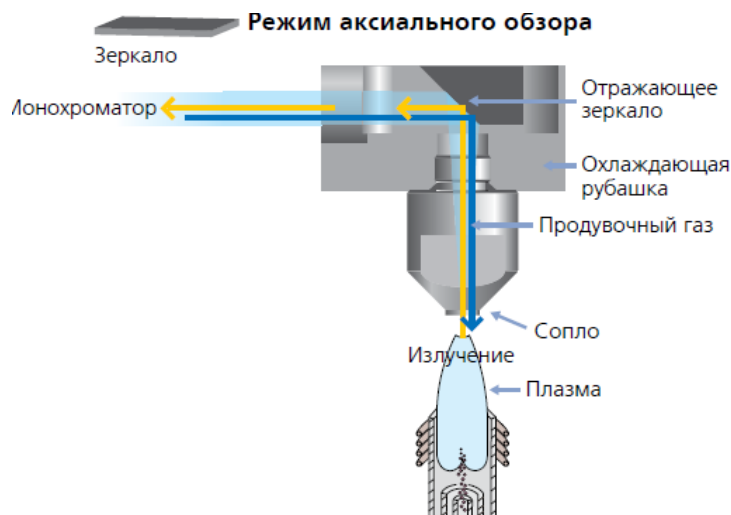


Рис 4. Аксиальный обзор.

При аксиальном обзоре (рисунок 4), излучение, проходя через охлаждающую рубашку, попадает на отражающее зеркало и далее под углом 90° направляется на торроидальное зеркало, формируя изображение на входной щели. В эшелле-спектрометре используется дифракционная решетка с 79 штр/мм и углом

отражения из 63.4° . Расходящийся пучок света через входную щель преобразуется в параллельный свет с помощью коллиматора. Затем дифрагируя, разделенная дифракционной решеткой и призмой, оно подвергается коррекции аберрации на зеркале Шмидта, и изображение формируется за счет телеметрического зеркала на выходную щель. В ICPE-9000, используется двумерный полупроводниковый детектор (CCD-детектор) вместо выходной щели. Эшелле-спектрометр предназначен для улучшения разрешающей способности за счет увеличения порядка дифракции

На рис.5 показана схема установки для эшелле-спектрометра, включающий эшелле дифракционной решетки (рис.6).

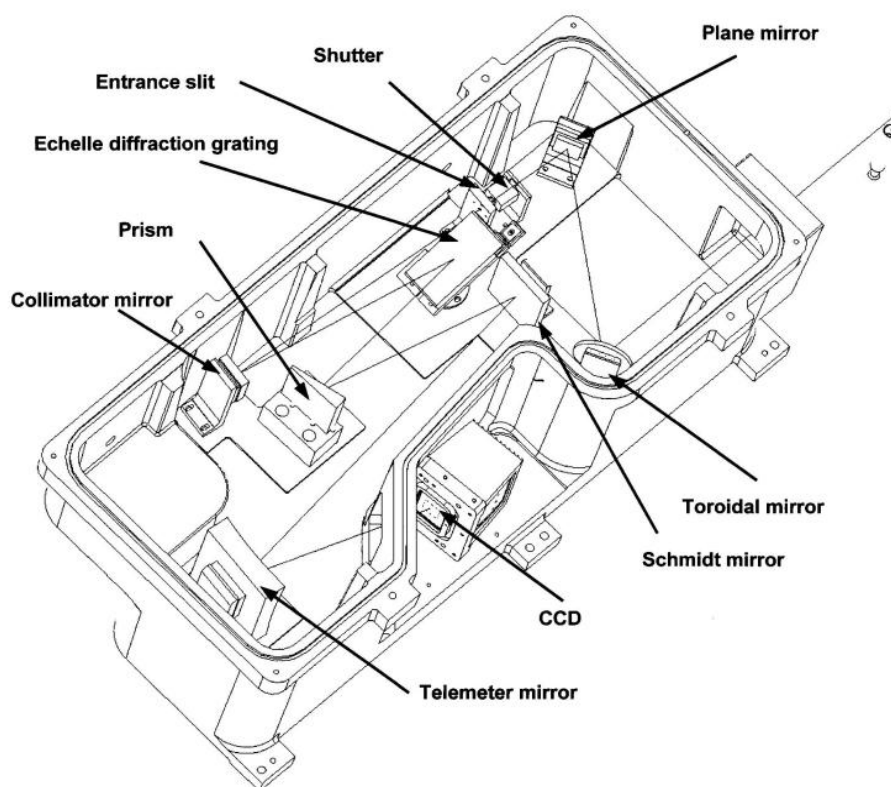


Рисунок 5: Оптическая система

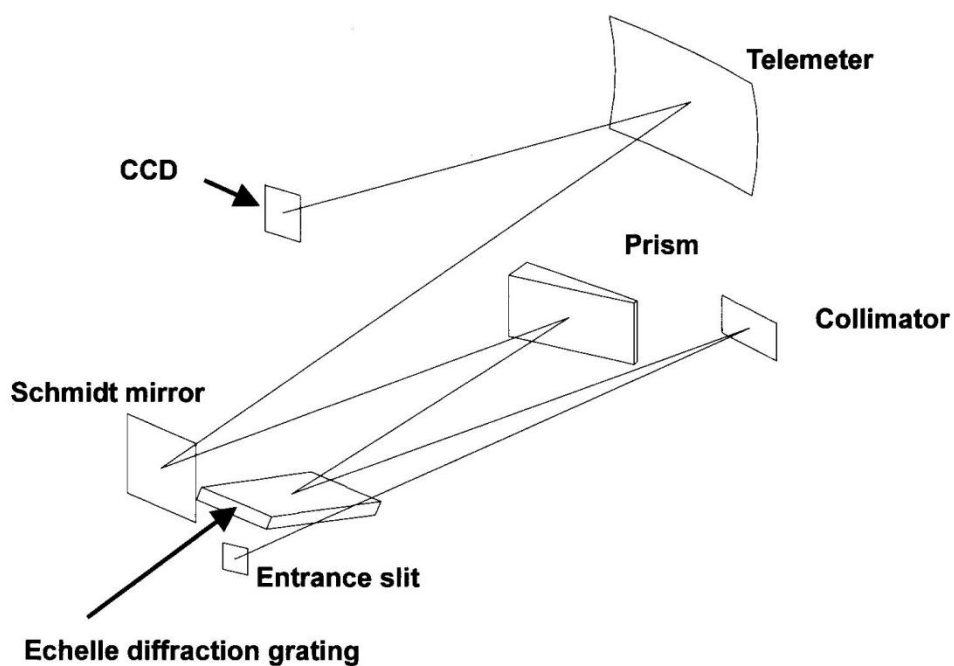


Рис.6 Дифракционная решётка эшелле.

2.2.2.2 CCD детектор.

В полупроводниковом детекторе использует тот факт, что электроны генерируются в твердотельный элемент (Si) падающих фотонов. Он аккумулирует электроны и выполняет обнаружение посредством измерения количества электрического заряда.

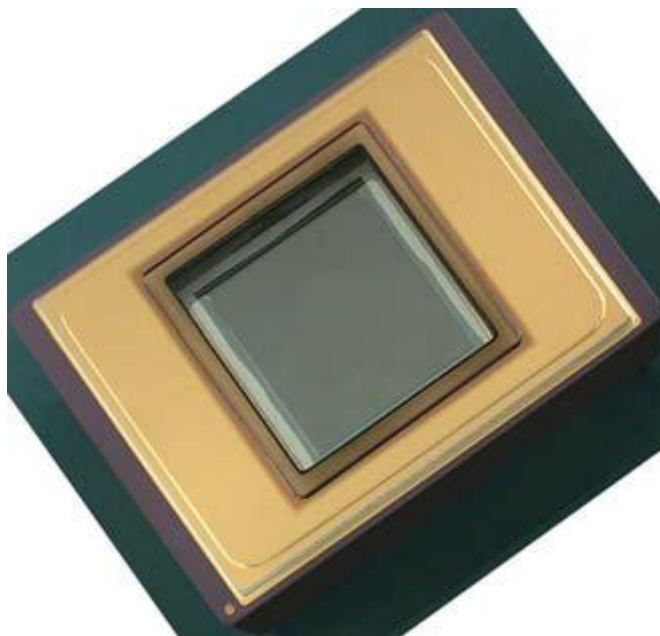


Рисунок 7: CCD детектор.

Для измерения двумерных спектров, эшелле-спектрометр использует полупроводниковый детектор, как было написано ранее (рис.7). Примерно один миллион (1024x 1024) независимых элементов (пикселей, размер каждого 20 мкм x 20

мкм) с вертикальными и горизонтальными размерами в несколько десятков микрометров расположены в пределах площади одного квадратного дюйма. После накопления в течение некоторого времени, величина электрического заряда считывается (т. е. измеренная) для каждого пикселя. Спектральная интенсивность целевой элемент получается как сумма электрического заряда, накопившегося в пиксель определенного числа вдоль и определенное число.

Детектор охлаждается с помощью элемента Пельтье.

2.2.2.3 Затвор.

На CCD-детекторе свет во всей спектральной области накоплены в постоянное время, а затем электрический заряд считывается для каждого пикселя. Во время считывания, тем не менее, свет от плазмы должен быть заблокирован. В целях облегчения блокирования управления, затвор находится перед входной щелью.

Затвор неоднократно открывается и закрывается с минимальным интервалом 0,1 сек. Например, за 5 сек. накопления, аккумулярованные значения 0,1 с оценивается в 50 раз, а значения складываются, и тогда накопленное значение за 1 сек. измеряется 5 раз, и эти значения добавляются. Это завершает один анализ. Это контролируется с помощью компьютера. Темновой ток измеряется с закрытой шторкой (управление от компьютера).

2.2.2.4 Принципы индуктивно-связанной плазмы.

На рис. 8 показан процесс генерации плазмы.

Наибольшей температурой $\sim 10000\text{K}$ обладает плазменный тороид, находящийся в зоне индуктора, где собственно происходит образование плазмы и передача ей электромагнитной энергии от высокочастотного генератора. За счёт потока аргона плазма тороида выдувается из горелки вверх и образует над ней плазменный конус, температура которого по мере удаления вверх от индуктора уменьшается. Противоположная картина изменения температуры наблюдается в осевой области плазменного факела, где через внутреннюю трубку продувают поток аргона с аэрозолем пробы. Здесь температура плазмы по направлению вверх увеличивается от $\sim 2000\text{K}$ внутри индуктора до $\sim 6000\text{K}$ на высоте 15-20 мм над верхним витком индуктора. В качестве аналитической зоны излучения ИСП используют область плазмы, расположенную на расстоянии от 5 до 25 мм над верхним торцом горелки. Таким образом, приосевая область плазменного факела,

куда поступает проба и где происходит её атомизация, возбуждение и излучение спектра, окружена плазмой, имеющей более высокую температуру.



Рис.8: Схема плазменной горелки.

2.2.2.5 Система ввода пробы (горелка).

Горелка источника ИСП, состоящая из трёх спаянных концентрических кварцевых трубок, изображена на рис. Верхняя часть наружной трубки внутренним диаметром 18 мм находится внутри выходного, в нашем случае трёхвиткового, индуктора высокочастотного генератора. Плазмообразующий поток аргона поступает в среднюю трубку и, попадая в зону индуктора образует собственно факел разряда, выходящий из горелки наружу. По внутренней трубке другим потоком аргона подают аэрозоль анализируемой жидкой пробы. Во внешнюю трубку со скоростью 8-10 л/мин подают охлаждающий поток аргона. Его расход существенно превышает расход рабочего (0,6 л/мин) и пробоподающего (0,6-0,8 л/мин) потоков. Он необходим для охлаждения внешней трубки горелки, являясь теплораздельным буфером между плазмой и внутренней поверхностью этой трубки.

Плазмообразующий газ обеспечивает горение плазмы.

Газ-носитель переносит раствор атомизируемых частиц пробы в центр плазмы. Расход потока несущего газа непосредственно влияет на количество введенного образца. По этой причине, поток должен быть строго отрегулирован.

2.2.2.5.1 Небулайзер и распылительная камера.

Небулайзер имеет коаксиальную структуру.

Камера циклонного типа. Она сортирует распыляемые частицы образца и вводит их в плазму. За счёт своей конструкции только мелкие частицы вводятся в

факел плазмы.

Вертикальное расположение горелки в ICPE-9000

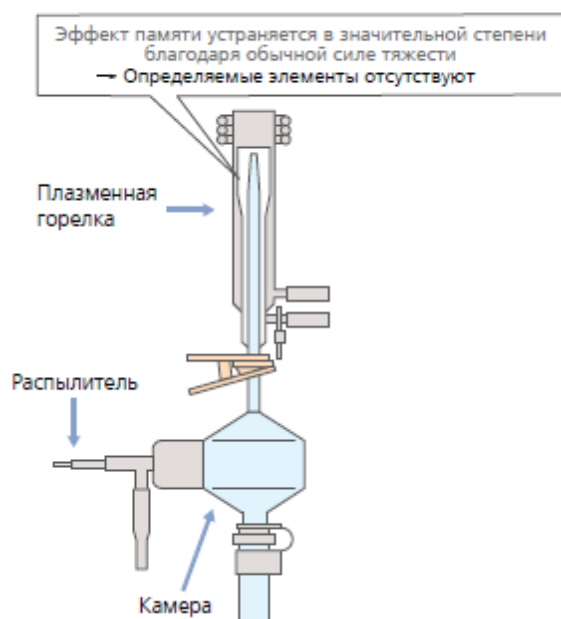


Рис. 9 Расположение горелки.

2.2.2.6 Электропитание ВЧ.

Энергия, используемая для создания ИСП применяется к плазме в виде высокочастотной электрической мощности. Она генерируется ВЧ-питанием, который показано на рисунке 10.

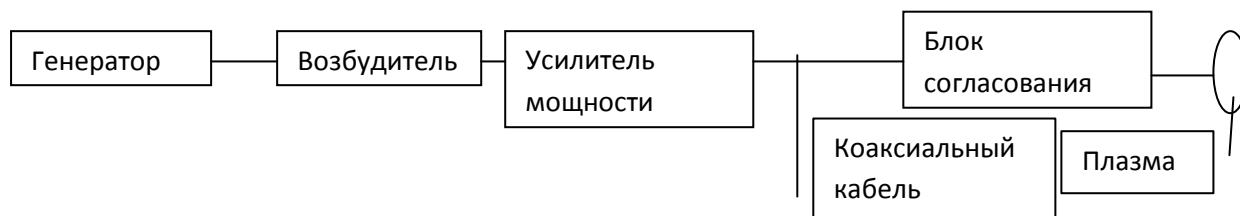


Рис.10 Настройка электропитания ВЧ

- (1) Генератор. Этот блок задает частоту ВЧ выход. Колебания частоты влияют на точность анализа и только для питания ИСП используют кварцевый генератор для высокого уровня стабильности частоты.
- (2) Возбудитель. Этот блок усиливает радио-частоты генерируемых осциллятором (генератором) величин достаточных для возбуждения усилителя мощности.
- (3) Усилитель Мощности. Этот блок усиливает питание от возбудителя на выходе кВт заказа достаточно, чтобы зажечь и поддерживать ИСП.
- (4) Блок Согласования. Питание через усилитель мощности допускается к плазме через коаксиальный кабель с импедансом Z_0 . Однако, поскольку сопротивление

плазмы и волновое сопротивление кабеля разные для их соединения требуется блок согласования.

2.2.2.7 Контроль температуры.

Спектрометр расположен в термоизолированной среде. Температура спектрометра поддерживается постоянной с помощью циркулирующего воздуха при постоянной температуре в пространство между корпусом и спектрометром. Температура спектрометра устанавливается до 38°C и регулируется при помощи управления нагревателем. В случае, если температура окружающей среды высока (например, выше 28°C) – функция охлаждения выключена.

ИСП-9000 производительность в значительной степени зависит от стабильности спектрометра температуры.

2.2.2.8 Вакуумная система.

Спектры для нескольких длин волн от 190 нм или менее ослабляются из-за поглощения кислорода и водяного пара, и поэтому воздух в спектрометр откачивается с помощью вакуумного насоса.

Электромагнитный клапан отделяет спектрометра и вакуумной системы и автоматически закрывается, когда насос отключается. Если насос снова включается, клапан открывается автоматически после примерно одной минуты.

В целях предотвращения в насосе масляного тумана достижения спектрометр с вакуумным насосом, очень небольшое количество воздуха впрыскивается из-за негерметичности клапана. Если уровень вакуума не достигнет 20 Па, или менее приблизительно за 20 минут после того, как начинает работать насос, существует вероятность протечки и вакуумный насос автоматически останавливается. Перед работой проверить уровень вакуума (достигнут ли он) путем просмотра программного обеспечения обработки данных, в окне контроля.

2.2.2.9 Система охлаждения. Охлаждающая система показана ниже на рис. 11.

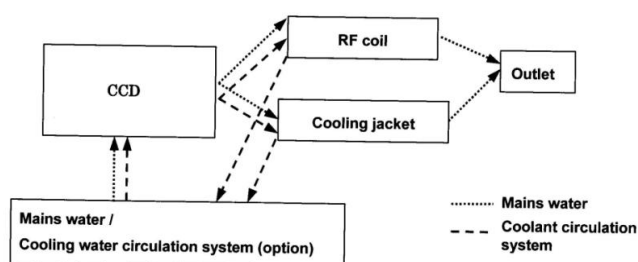


Рисунок 11: Охлаждающая система.

Когда плазма воспламеняется, клапан автоматически открывается и охлаждающая жидкость течет. Поток охлаждающей жидкости контролируется с помощью реле протока. Если он обнаруживает, что подачи жидкости нет - плазма не зажигается. Если плазма уже горит, то она автоматически гаснет.

2.2.2.10 Внешнее подключение электропитания, газа аргона и охлаждающей жидкости.

В ICPE-9000 требуется однофазное питание 200/220/230/240-В, 50/60 Гц, и независимое заземление менее 30 Ом, аргона чистотой 99,95% и чище, и охлаждающая жидкость, поступающая на блок плазменной горелки (охлаждающая рубашка ВЧ-катушки) и CCD-детектора. Аргон газ поступает в плазмотрон, небулайзер, с рубашкой охлаждения (для продувочного газа). Требуется самостоятельно регулировать скорость потока.

Основные технические характеристики приведены в таблице 17.

Таблица 17: Технические характеристики.

Плазменный источник	
Блок горелки	Аксиальный и радиальный обзор на выбор
Распылительная камера	Циклонного типа
Горелка	Мини-горелка (опционно - обычная горелка)
Распылитель	Коаксиальный
ВЧ-генератор	
Осциллятор	Кристаллический
Мощность	До 1,6Квт
Стабильность	Не хуже 0,3%
ВЧ-блок	Транзисторный

Поджиг	Автоматический
Настройка	Автоматическая
Спектральный блок	
Оптическая схема	Эшелле-спектрометр
Спектральный диапазон	167-800 нм
Детектор	2-мерный полупроводниковый (CCD) 1024*1024
Атмосфера	Вакуум
Температура внутри блока	Термостатируемый
Питание	
Спектрометр	Однофазный 200/220/230/240±10% (макс.250 В); 50/60 Гц; 30А
Блок обработки данных	
Автодозатор ASC-6100F	Однофазный 100-240В±10%;50/60 Гц; 1А
Ультразвуковой распылитель	Однофазный 220-240В±10%;50/60 Гц; 2,5А
Генератор гидридов	Однофазный 220-240В±10%;50/60 Гц; 1А
Система охлаждения	
Охлаждение горелки	t ⁰ воды 5-30 ⁰ С, скорость подачи:1л/мин и более
Охлаждение детектора	CCD элемент Пельтье

2.3 Основные рабочие параметры установки АЭСА-ИСП, при которых производилось количественное определение содержаний редкоземельных элементов в растворах.

Таблица 18: Параметры прибора при определении РЗЭ в растворах.

Мощность ВЧ-генератора 1,20 КВт
Аксиальный обзор
Скорость аргона:
плазмообразующий – 10,00 л/мин
охлаждающий – 0,60 л/мин
носитель – 0,70 л/мин
Время промывки:
раствором – 38 сек
образцом – 18 сек

Таблица 19: Длины волн аналитических линий определяемых элементов .

λ Се, нм	λ La, нм	λ Nd, нм	λ Pr, нм	λ Eu, нм	λ Sm, нм	λ Gd, нм	λ Y, нм
380,153	338,091	380,536	390,844	272,778	330,637	301,014	224,306
393,109	375,908	384,852	400,871	281,395	356,826	303,285	242,220
394,275	379,082	385,175	406,282	372,494	359,260	303,406	320,332
401,239	379,478	386,341	411,848	381,967	360,949	308,200	324,228
404,076	384,901	394,151	414,311	390,711	363,427	310,051	332,788
407,571	387,163	395,115	414,314	393,050	367,082	335,047	354,901
407,585	392,922	396,311	417,939	397,199	373,126	335,863	360,073
413,380	398,852	401,225	417,942	412,970	388,528	336,223	360,192
413,765	399,575	404,080	418,952	412,974	428,079	342,247	361,105
418,660	403,169	406,109	422,298	420,505	442,434	343,999	363,312
429,668	404,291	410,946	422,533	443,553	443,432	354,579	371,030
446,021	407,734	415,608	440,884		446,734	354,937	377,433
	408,672	417,732				358,496	378,870
	412,323	424,737				364,620	437,494
	442,990	430,358				376,841	
		445,157					

2.4 Результаты атомно-эмиссионного спектрального анализа проб производственных образцов на содержание в них РЗЭ.

Проведение измерений проб и стандартных образцов в источнике света с индуктивно-связанной плазмой производилось на оптическом эмиссионном спектрометре ICPE-9000 фирмы Shimadzu. Обработка результатов производилась на программе ICPEsolution версии 1.31.

На трёх градуировочных зависимостях были измерены следующие образцы сравнения и производственные пробы (Таблица 20).

Таблица 20. Состав образцов сравнения, которые были приготовлены для эксперимента и название проб с её описанием (концентрации даны в мг/л (ppm)).

	CeO2	La2O3	Nd2O3	Pr6O11	Sm2O3	Gd2O3	Eu2O3	Y2O3
CeO2 1	1	-	-	-	-	-	-	-
CeO2 10	10	-	-	-	-	-	-	-
La2O3 1	-	1	-	-	-	-	-	-
La2O3 10	-	10	-	-	-	-	-	-
Nd2O3 1	-	-	1	-	-	-	-	-
Nd2O3 10	-	-	10	-	-	-	-	-
Pr6O11 1	-	-	-	1	-	-	-	-
Pr6O11 10	-	-	-	10	-	-	-	-
Sm2O3 1	-	-	-	-	1	-	-	-
Sm2O3 10	-	-	-	-	10	-	-	-
Gd2O3 1	-	-	-	-	-	1	-	-
Gd2O3 10	-	-	-	-	-	10	-	-
Eu2O3 1	-	-	-	-	-	-	1	-
Eu2O3 10	-	-	-	-	-	-	10	-
Y2O3 1	-	-	-	-	-	-	-	1
Y2O3 10	-	-	-	-	-	-	-	10
Gd+Sm+Ln-St2 *	0,5	0,5	0,5	0,5	10	10	0,5	-
Gd+Sm+Ln-St2(20+20)	0,4	-	0,4	0,6	20	20	0,4	-
St 1 КЦ-2	1,22	0,644	0,15	0,329	0,018	-	-	-
St 2 КЦ-2	12,21	6,44	1,51	3,295	0,18	-	-	-
St 3 КЦ-2	36,65	19,33	4,53	9,89	0,540	-	-	-
St 1 Смесь 1:1**	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
St 3 Смесь 1:1**	5	5	5	5	5	5	5	5
St 1 P-p №1 ***	0,650	0,3	0,15	0,06	0,01	0,010	0,010	0,01
St 2 P-p №1 ***	2,000	1,0	0,425	0,175	0,035	0,0025	0,005	0,0025
St 3 P-p №1 ***	6,5	3,0	1,5	0,60	0,10	0,10	0,100	0,10
St 4 P-p №1 ***	8,0	4,0	1,7	0,70	0,14	0,01	0,020	0,01
ТА-1693	исходный раствор				разведение 2/100=>2/250			
ТА-1709	исходный раствор				разведение 2/100=>2/250			
ТА-1743	Рафинат				разведение 2/50=>2/250			

ТА-1831	Рафинат	разведение 2/50=>2/250
ТА-1832	Резкстракт	разведение 2/50=>2/250
ТА-1875	Резкстракт	разведение 2/50=>2/250
ТА-1914	Рафинат	разведение 2/50=>2/250
ТА-1915	Резкстракт	разведение 2/50=>2/250
ТА-1932	Резкстракт	разведение 2/50=>2/250

Примечание:

- - отсутствие определяемого элемента в образце;

* Многоэлементный образец сравнения состава резкстракта, содержащего самарий и гадолиний (№3);

** Многоэлементный образец сравнения состава, содержащего все определяемые элементы в равных количествах (№2);

*** Многоэлементный образец сравнения состава Соликамского карбоната (исходного раствора на экстракцию) и рафината (№1).

Для учёта влияния растворителя в образцах сравнения (водная/кислотная основа) необходимо было приготовить несколько растворов данных образцов на водной основе (аликвотная порция стандартного образца доводится до метки водой) и на кислотной основе (аликвотная порция стандартного образца доводится до метки кислотой). В качестве кислоты была выбрана хлороводородная (соляная), т.к. процесс экстракции происходит из хлоридных растворов, концентрацией 0,1М, в связи с тем, что пробы к измерению подготавливались двойным разведением и непосредственно раствор, идущий в распылительную камеру, должен обладать малой кислотностью и обладать небольшой вязкостью для равномерного и постоянного распыления во время анализа. Ниже будут представлены градуировочные зависимости церия на разных основах (Рис.12 и рис.13).

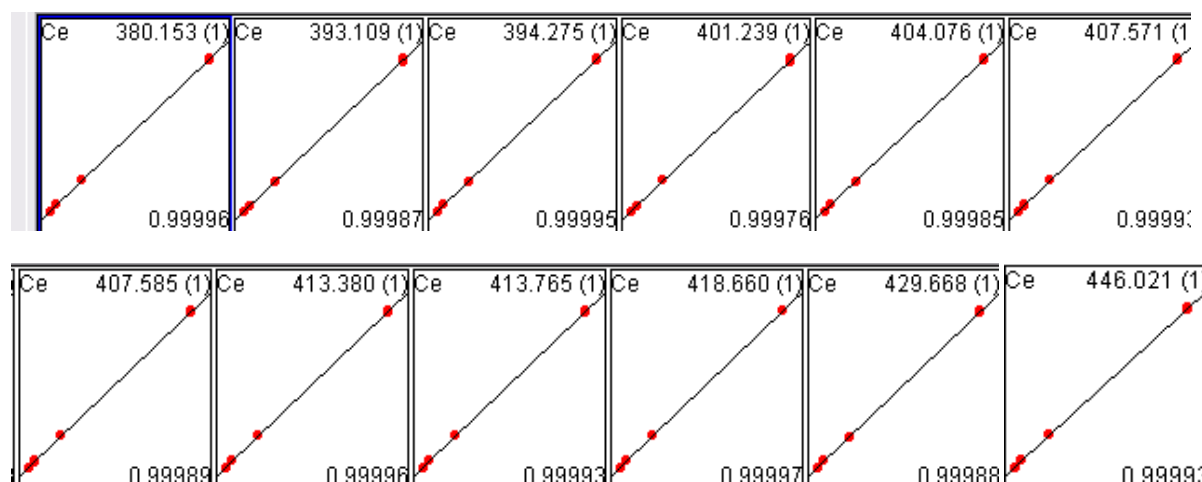


Рис. 12: Градуировочная зависимость на кислотной основе.

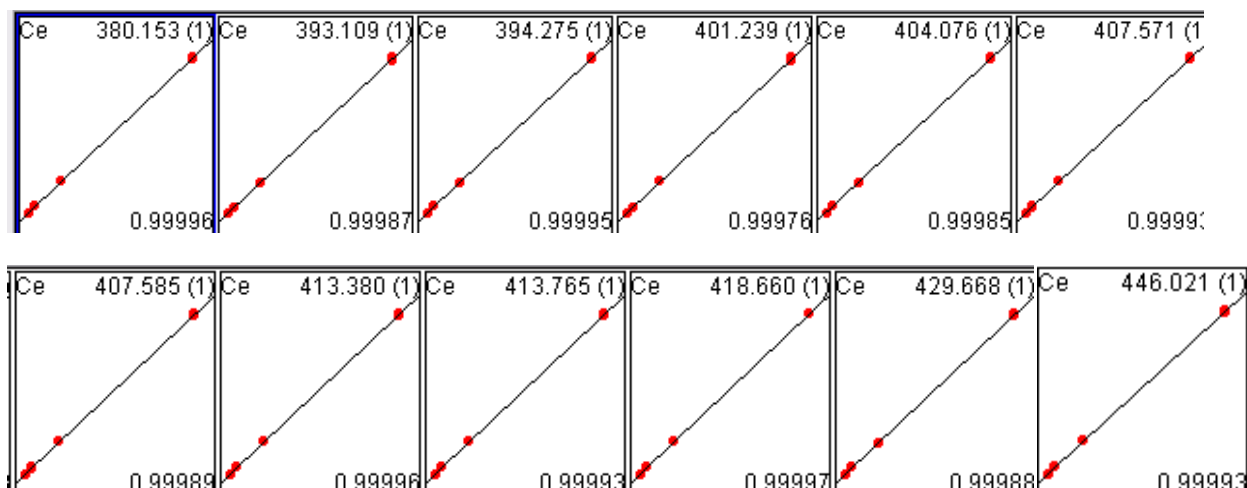


Рис. 13: Градуировочная зависимость на водной основе.

Как видно из рисунков 12 и 13, природа растворителя не влияет градуировочные зависимости (линейная зависимость в первом и втором случаях идентична) – данные в Таблице 21.

$$\text{Уравнение: } \text{Conc} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$$

Таблица 21: Данные коэффициентов уравнения, угла наклона.

№	WL	r	A	b	c	d
1	380.153	0.99996	0.000000	0.000000	0.0010058	-0.0236010
2	393.109	0.99962	0.000000	0.000000	0.0075211	-0.0582928
3	394.275	0.99997	0.000000	0.000000	0.0012268	-0.0215492
4	401.239	0.99964	0.000000	0.000000	4.629240e-004	-0.0103650
5	404.076	0.99990	0.000000	0.000000	8.216526e-004	-0.0720785
6	407.571	0.99992	0.000000	0.000000	7.516665e-004	-0.0154152
7	407.585	0.99992	0.000000	0.000000	7.516665e-004	-0.0154152
8	413.380	0.99995	0.000000	0.000000	6.379219e-004	-0.0236636
9	413.765	0.99994	0.000000	0.000000	8.499404e-004	-0.0289206
10	418.660	0.99997	0.000000	0.000000	0.0013687	0.0056399
11	429.668	0.99988	0.000000	0.000000	0.0012279	-0.0399022
12	446.021	0.99992	0.000000	0.000000	8.471066e-004	-0.0081981

При обработке результатов, данные по профилям рассматривались попарно или серией похожих образцов/проб.

На градуировочной зависимости № 1 (многоэлементный образец сравнения состава Соликамского карбоната (исходного раствора на экстракцию) и рафината)) получились следующие результаты (см. Приложение Б).

Сначала рассмотрим образцы сравнения Кц-2, в них отсутствуют элементы Gd, Eu и Y и по находящимся в растворе элементам он похож на рафинат. Все элементы представлены ниже, их концентрация (рассчитанная при приготовлении - мг/л (ppm)).

Таблица 22: Образцы сравнения Кц-2.

	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
St_1	1,22	0,644	0,15	0,329	0,018	0	0	0
St_2	12,21	6,44	1,51	3,295	0,18	0	0	0
St_3	36,65	19,33	4,53	9,89	0,540	0	0	0

Как видно из результатов в Приложении Б по церию, неудовлетворительными являются следующие линии: 393,109; 401,239 и 404,076 (Рис.14).

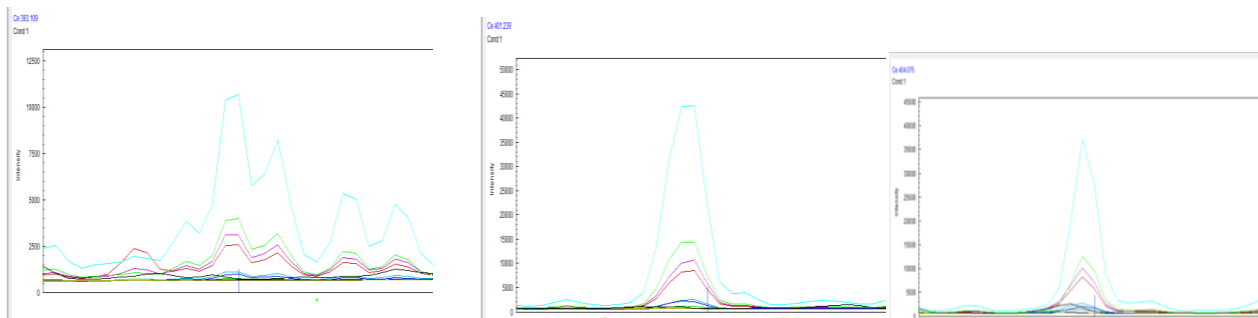


Рис. 14: Профили длин волн 393,109; 401,239 и 404,076.

Линии 407,571 и 407,585 дают занижение из-за обрезанного профиля (Рис.15).

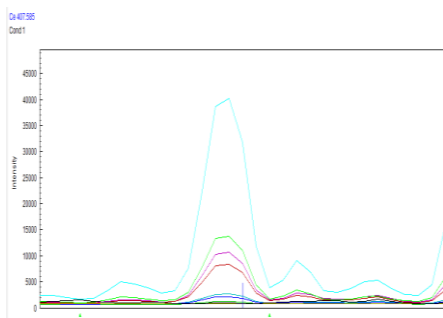


Рис. 15: Профиль длины волны 407,585.

Остальные линии церию дают идентичные результаты, которые можно сопоставить и сравнить – это 380,153; 394,275; 413,380; 413,765; 418,660; 429,668 и 446,021. (Рис.16)

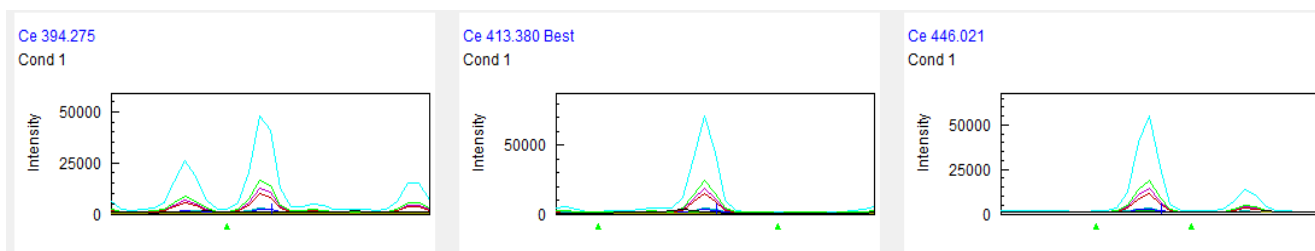


Рис. 16: Профили длин волн 394,275; 413,380 и 446,021.

Следующий элемент – лантан.

По большинству линий (338.091, 379.082, 379.478, 384.901, 387.163, 398.852, 399.575, 408.672, 412.323, 442.990, 392.922)– результаты сопоставимы по трём

образцам, исключение составляют следующие линии: 375,908 – обрезан профиль, на 403,169 и 404,291 – светит Ag (Рис. 17).

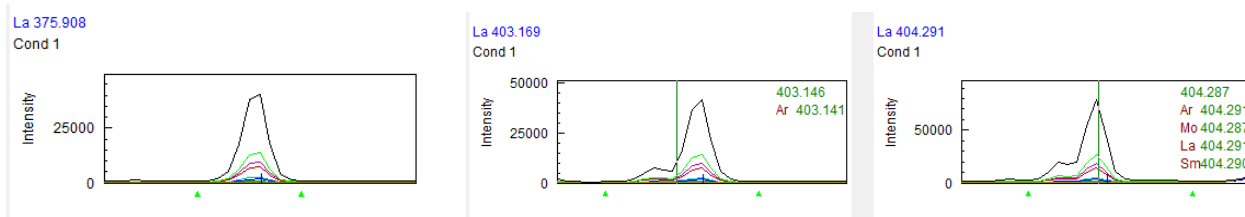


Рис. 17: Профили длин волн 375,908; 403,169 и 404,291.

Неодим.

С выбором линий и сопоставимых результатов по неодиму, дело обстоит более трудоемкое, т.к. на почти всех линиях сопутствуют наложения других лантаноидов (церия, лантана, празеодима и самария) (Рис. 18).

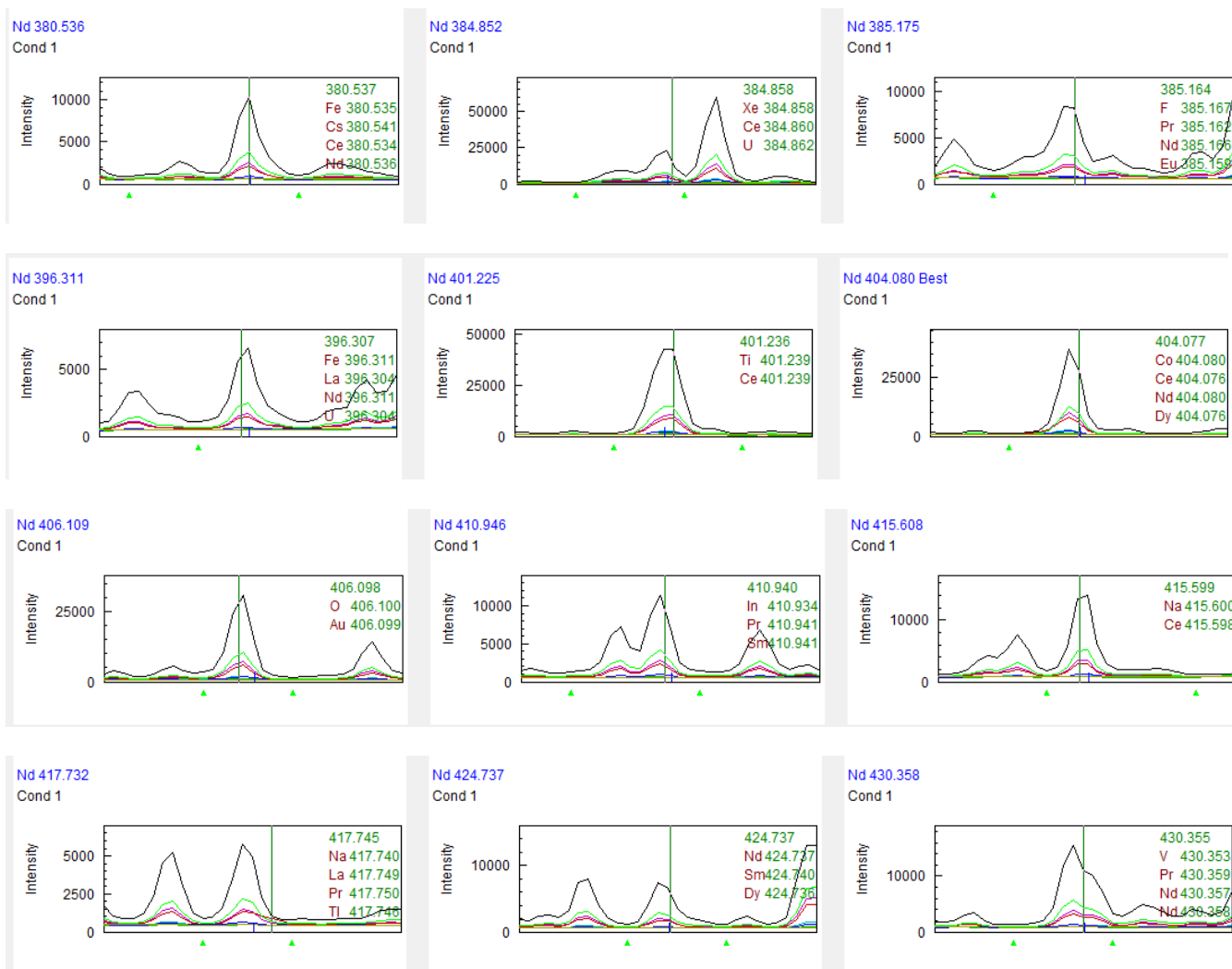


Рис. 18: Профили длин волн неодима.

Также влияние обнаруживается, когда в непосредственной близости расположен пик элемента с большей (на порядок) концентрацией (Рис. 19).

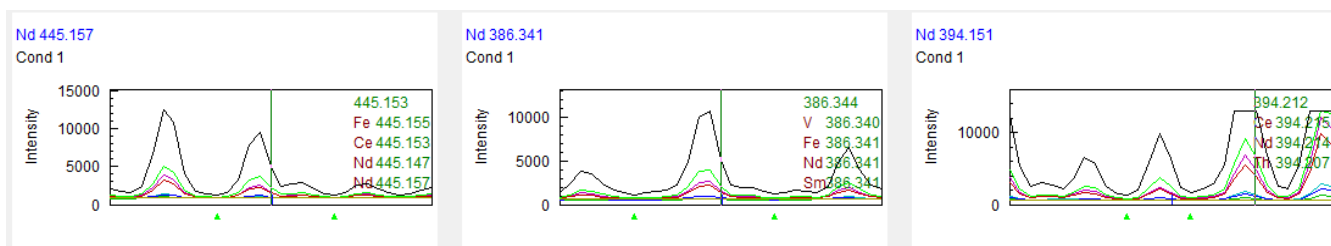


Рис. 19: Профили длин волн неодима 445,157; 386,341 и 394,151.

Из полученных результатов анализа, ближе к рассчитанной концентрации при приготовлении раствора образца расположено значение линии 396,311 (0,199; 1,922; 5,802). Из непригодных линий для определения неодима на данный момент являются 384,852; 401,225; 404,080 (завышенные результаты, много наложений) и 417,732 (завышен фон, отсутствие элемента в образце).

Следующий элемент – празеодим.

Линии 411,848; 414,311; 414,314; 418,952; 422,533 дают занижение результатов за счёт наличия других лантаноидов на этих линиях (Рис. 20).

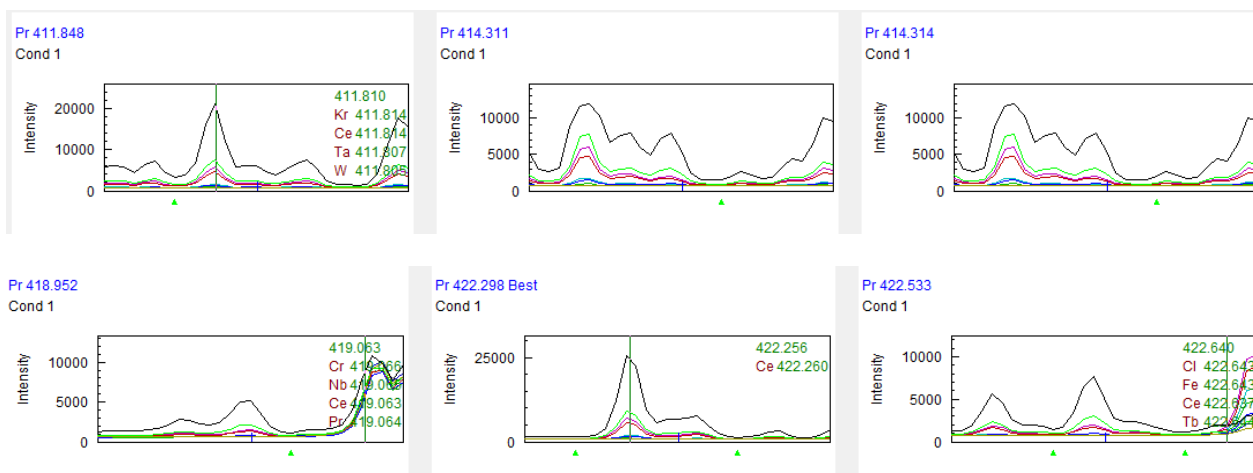


Рис. 20: Профили длин волн празеодима.

Оптимальной линией для определения, исходя из данных по образцам Кц-2 является 390,844.

Самарий.

На линиях 356,826; 363,427; 367,082, 428,079 – «висящие» профили, дающие завышение; на 360,949; 446,734 – завышение результатов за счёт наличия на пиках линий неодима и церия соответственно (Рис. 21).

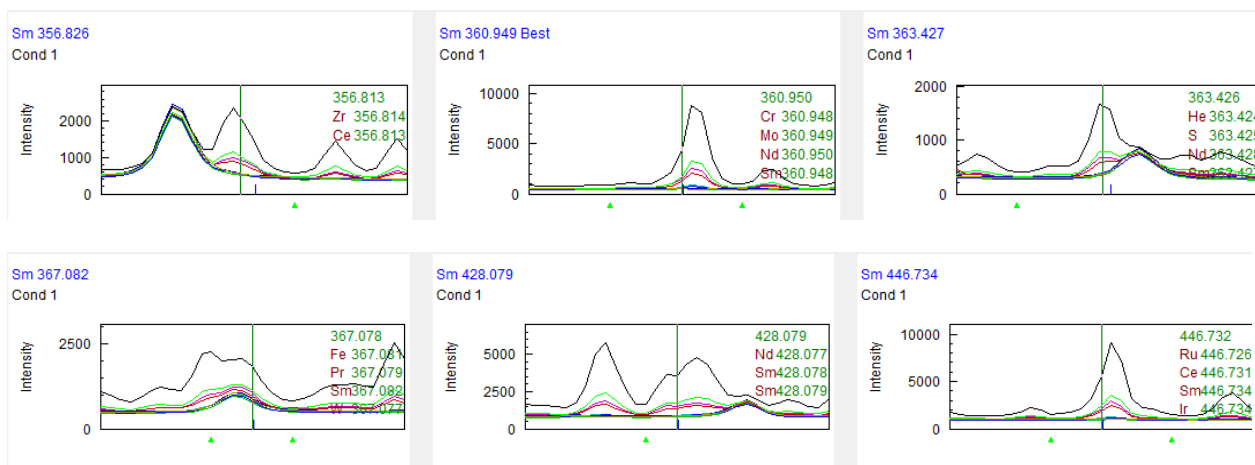


Рис. 21: Профили длин волн 356,826; 363,427; 367,082, 428,079; 360,949 и 446,73.

Оптимальной линией для определения является 359,260 по всем трём образцам (диапазон концентраций от 0,018 до 0,540.

Образцы сравнения индивидуальных лантаноидов.

Церий 1 и 10мг/л.

На линиях 401,239; 404,076, 393,109; 407,571; 407,585 происходит занижение результатов из-за отличия состава градуировочной зависимости и анализируемого образца, по линии 413,765 – наоборот идёт завышение (пик имеет наклон в сторону). Остальные линии пригодны для рассмотрения и сравнения данных по ним (Рис. 22).

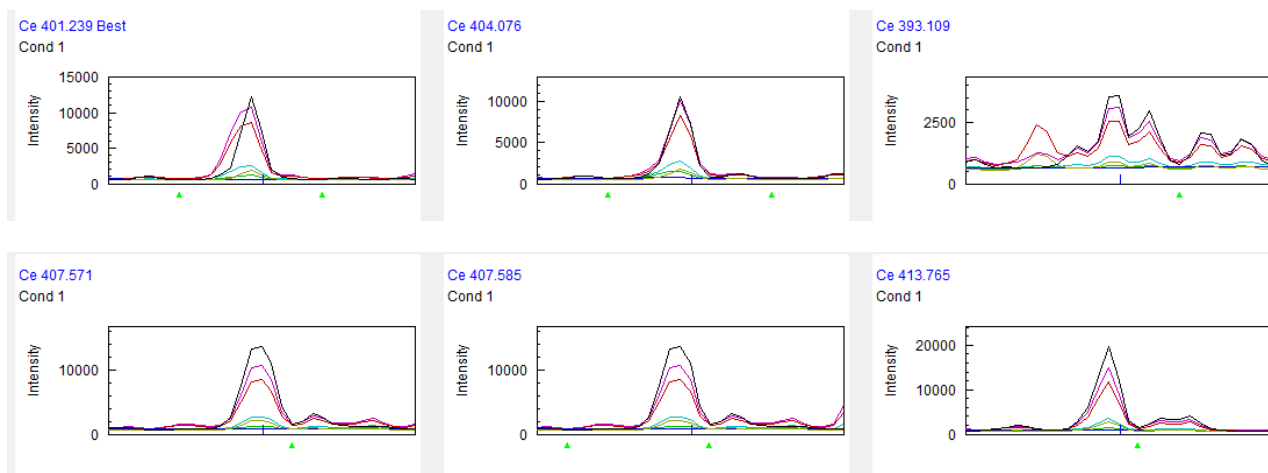


Рис. 22: Профили длин волн 401,239; 404,076, 393,109; 407,571; 407,585 и 413,765 .

Вклад в результаты по церию идёт на следующих линиях (при больших содержаниях лантаноидов (порядка 10 мг/л в измеряемом растворе элемента)):

380,153 ; 393,109 ; 401,239 ; 404,076 – неодим;

404,076 – лантан;

380,153; 393,109 (занижение); 401,239; 413,380 – празеодим.

Лантан 1 и 10 мг/л.

Результаты сопоставимы по всем линиям только для концентрации 10 мг/л, для 1 мг/л данные измерений отсутствуют (Рис. 23).

Вклад в результаты по лантану идёт на следующих линиях (при больших содержаниях лантаноидов (порядка 10 мг/л в измеряемом растворе элемента)):

407,734; 412,323 – церий;

375,908; 392,922; 403,169 – неодим;

379,478; 384,901; 392,922; 399,575; 403,169 – празеодим.

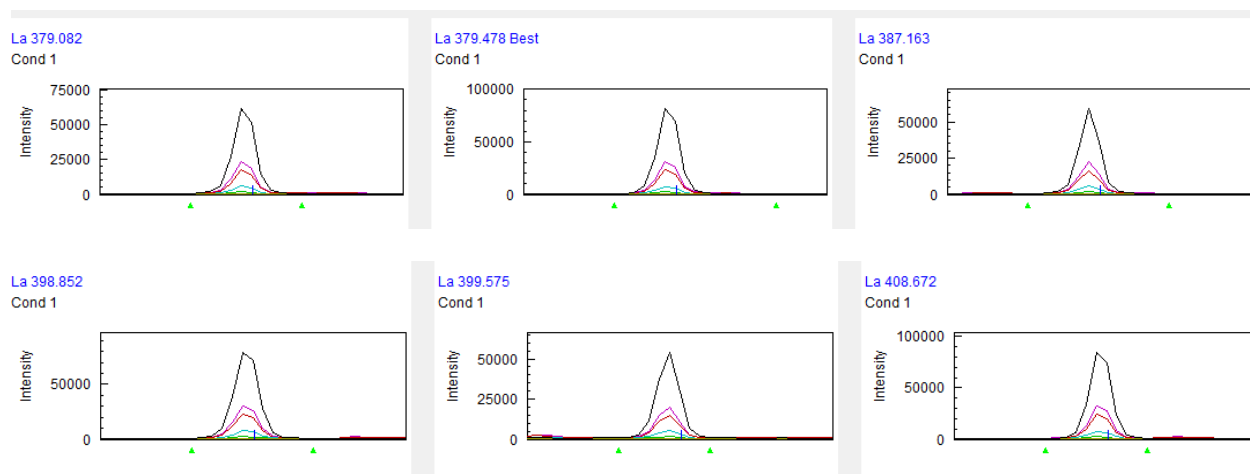
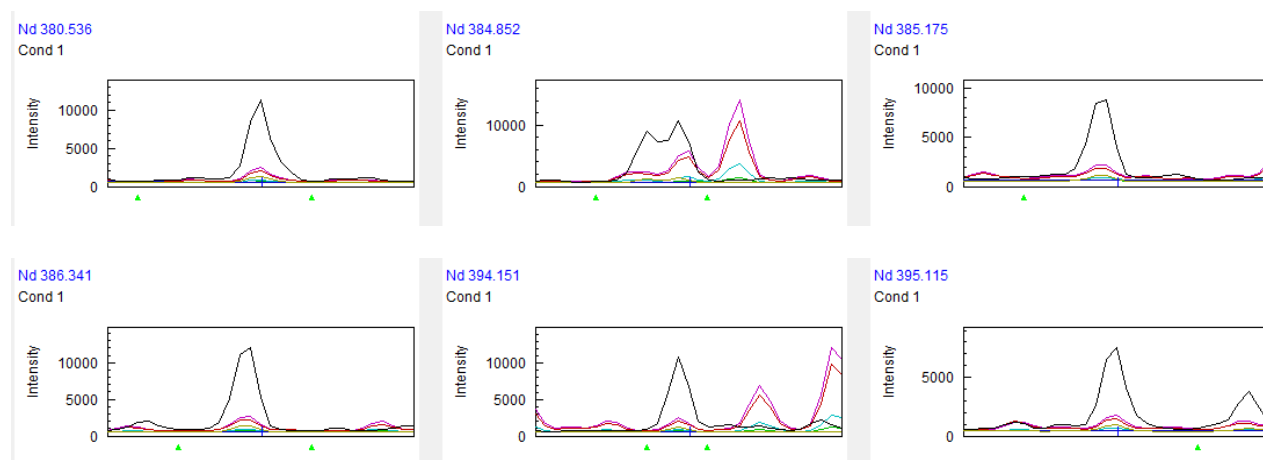


Рис. 23: Профили длин волн 379,082; 379,478; 387,163; 398,852; 399,575 и 408,672.

Неодим 1 и 10 мг/л.

Результаты для концентрации 1 мг/л – идут ниже рассчитанной, кроме линии 415,608; для 10 мг/л данные измерений сопоставимы по следующим линиям 386,341; 394,151; 395,115; 410,946; 415,202; 430,358 (Рис. 24).



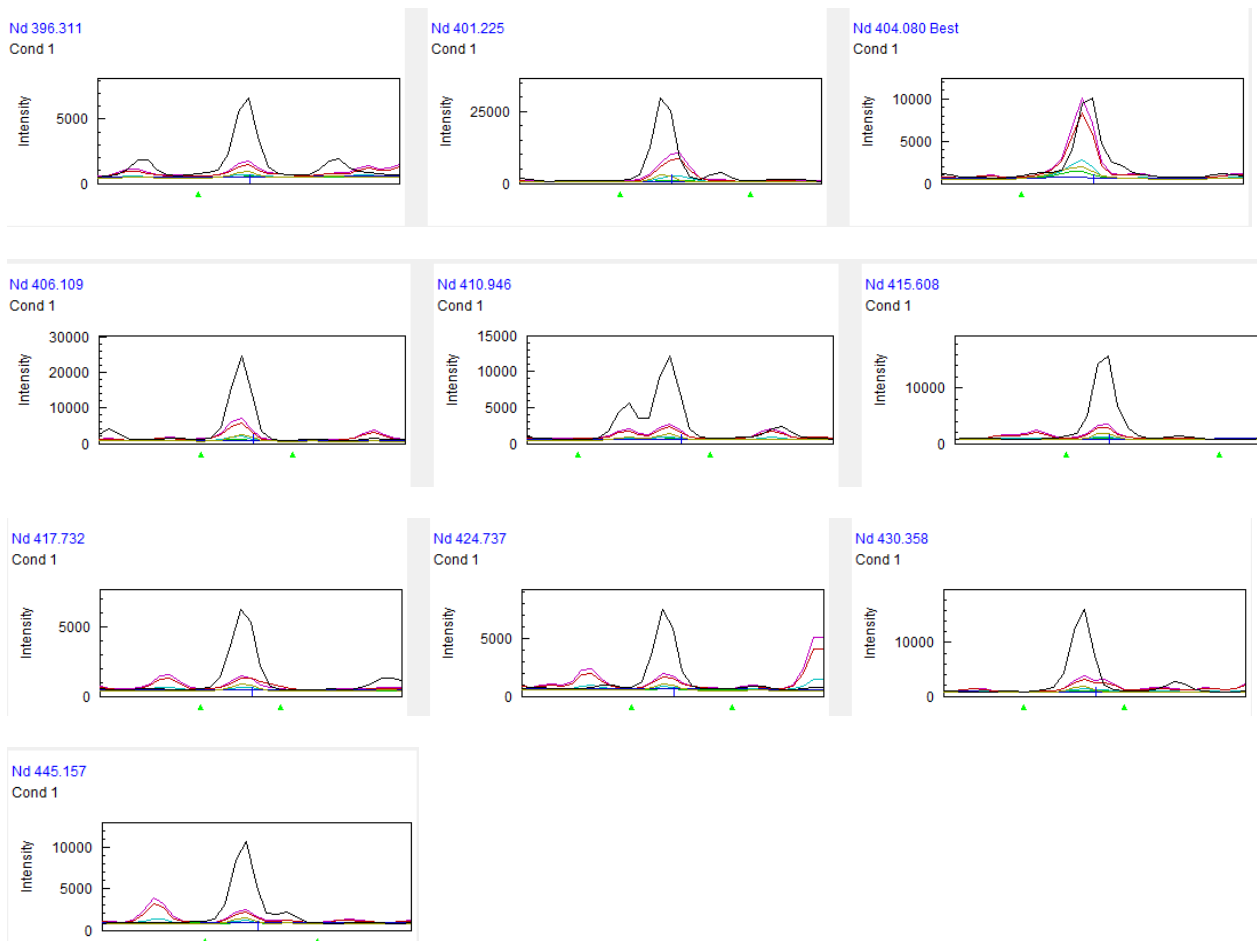


Рис. 24: Профили длин волн аналитических линий неодима.

Вклад в результаты по неодиму идёт на следующих линиях (при больших содержаниях лантаноидов (порядка 10 мг/л в измеряемом растворе элемента)):

417,732 – иттрий (при содержании 1мг/л)

384,852; 401,225; 404,080; 430,358; 395,311 – церий;

424,737; 430,358; 385,175; 396,311; 395,115; 380,536; 386,341; 394,151; 404,080

– празеодим.

Празеодим 1 и 10 мг/л.

Результаты для концентрации 1 мг/л – идут ниже рассчитанной при приготовлении; для 10 мг/л данные измерений выше рассчитанной. На других зависимостях необходимо определить – это ошибка в приготовлении растворов или влияние градуировочной зависимости.

Вклад в результаты по празеодиму идёт на следующих линиях (при больших содержаниях лантаноидов (порядка 10 мг/л в измеряемом растворе элемента)):

390,844; 422,298; 440,884; 400,871; 406,282; 418,952 (завышение); 411,844; 414,311; 414,314 (занижение) – церий;

400,871; 417,939; 417,942; 406,282; 414,311 – неодим.

Гадолиний 1 мг/л.

Результаты измерений сопоставимы между собой и той концентрацией, которая была рассчитана при приготовлении на всех линиях. Но исходя из профилей линий 308,200 и 335,047 («висящие» профили); 303,285; 354,937; 354,579; 358,495 и 376,841 (влияние градуировочной зависимости на образец сравнения - смещение относительно зависимости) – результаты по ним не пригодны для анализа (Рис. 25).

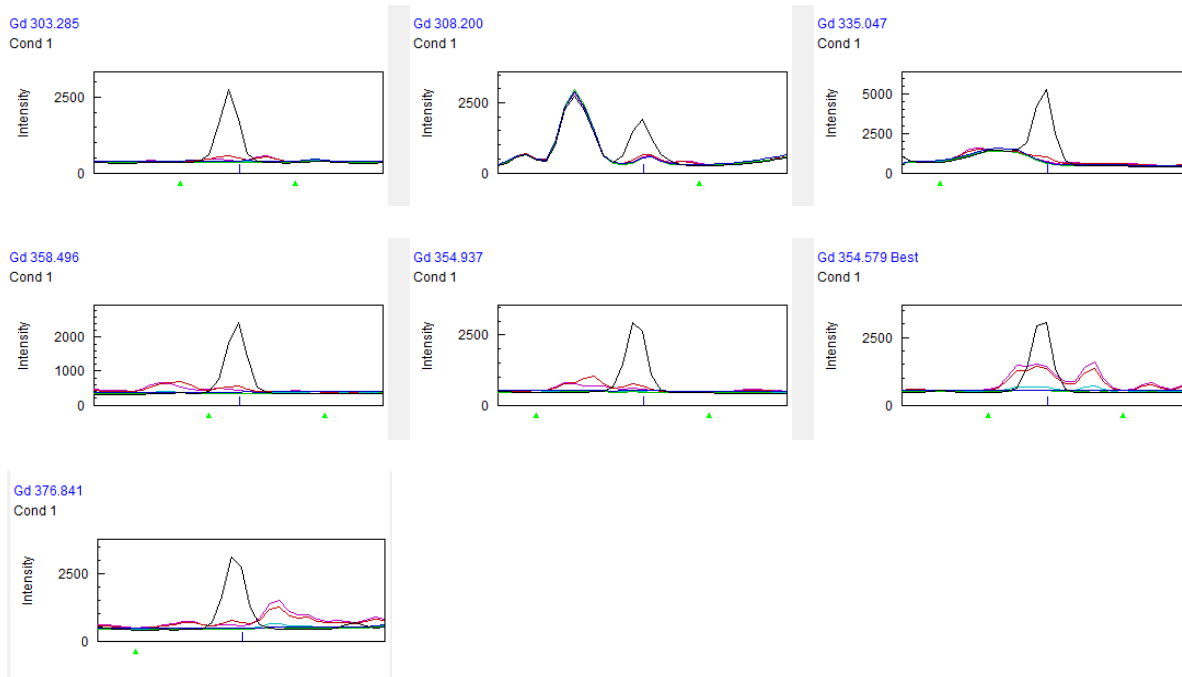


Рис. 25: Профили длин волн 303,285; 308,200; 335,047 354,937; 354,579; 358,495 и 376,841.

На линии 364,620 есть влияние церия и лантана, находящихся в составе образца сравнения, 342,247 и 343,999 также наблюдается смещение образца сравнения относительно самой зависимости (Рис. 26).

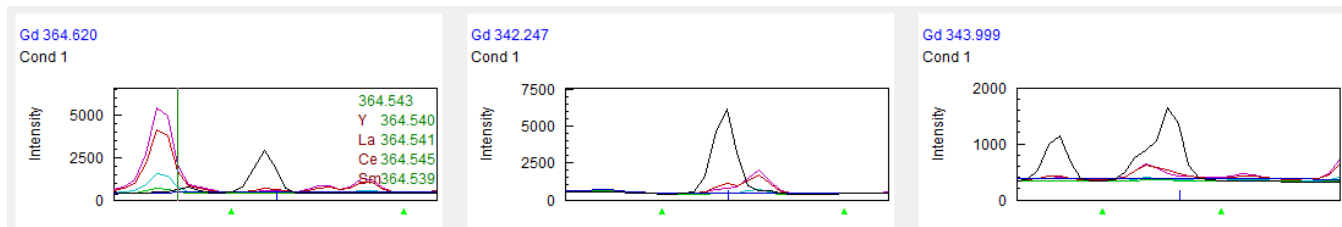


Рис. 26: Профили длин волн 364,620; 342,247 и 343,999.

Оптимальные линии для анализа полученных результатов – это 301,014; 310,051 и 336,223 (Рис. 27).

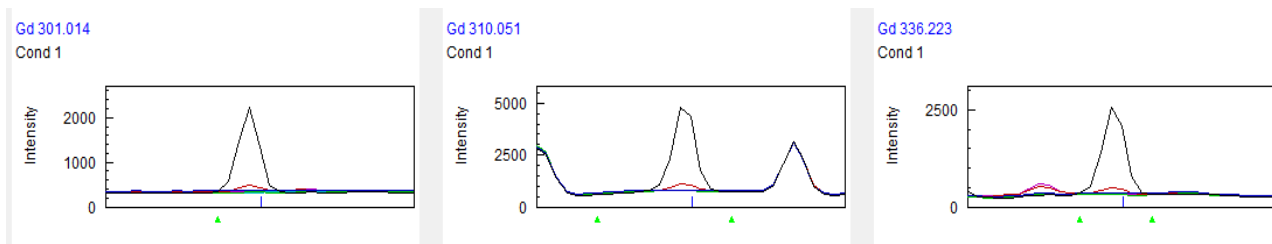


Рис. 27: Профили длин волн 301,014; 310,051 и 336,223.

Европий 1 мг/л.

Полученные результаты образца сравнения ниже, чем рассчитанная концентрация при приготовлении. Сами результаты сопоставимы, но анализируя профили линий (Рис. 28) – на 390,711 идёт смещение образца и градуировочной зависимости – в связи с этим происходит занижение; на 393,199 и 272,494 – та же ситуация. На 281,395 занижение, т.к. «висящий» профиль.

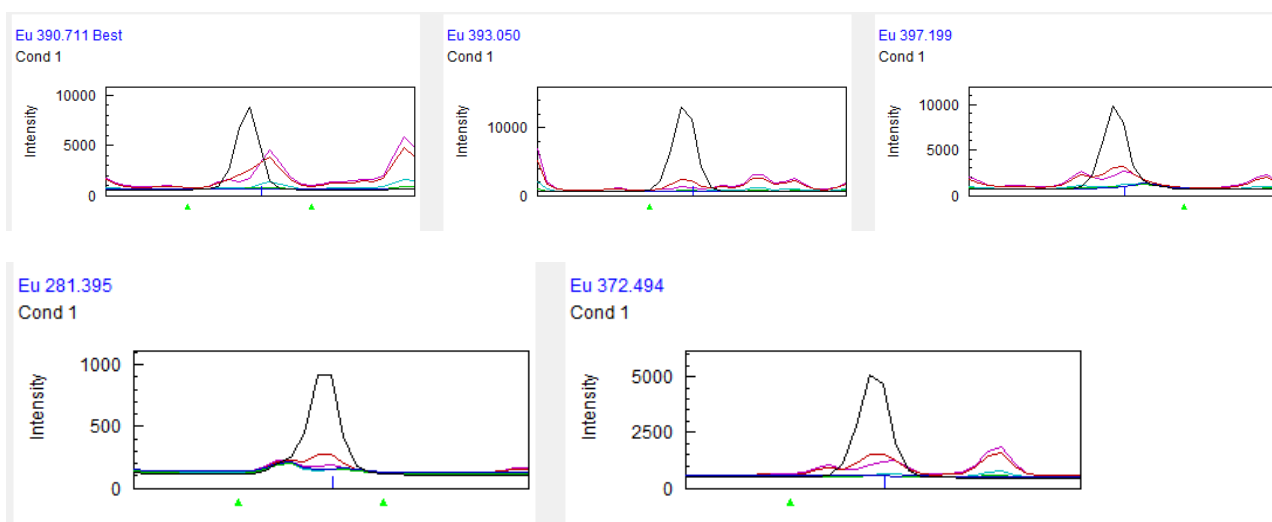


Рис. 28: Профили длин волн 390,711; 393,199; 272,494; 281,395 и 397,199.

Оптимальной линией является 381,967(Рис. 29), для сравнения можно взять 393,050.

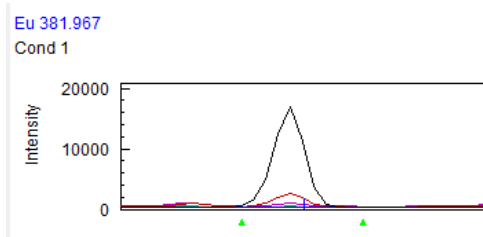


Рис. 29: Профиль длины волны 381,967.

Самарий 1 мг/л.

Из профилей, представленных ниже (Рис. 30) можно заключить, что

330,637; 356,826; 363,427; 367,082 – происходит занижение, наличие «висящих» профилей при небольших содержаниях элемента весомо сказывается на получаемых измерениях.

360,949; 373,126; 428,079; 446,734 – идёт завышение результатов на данной зависимости.

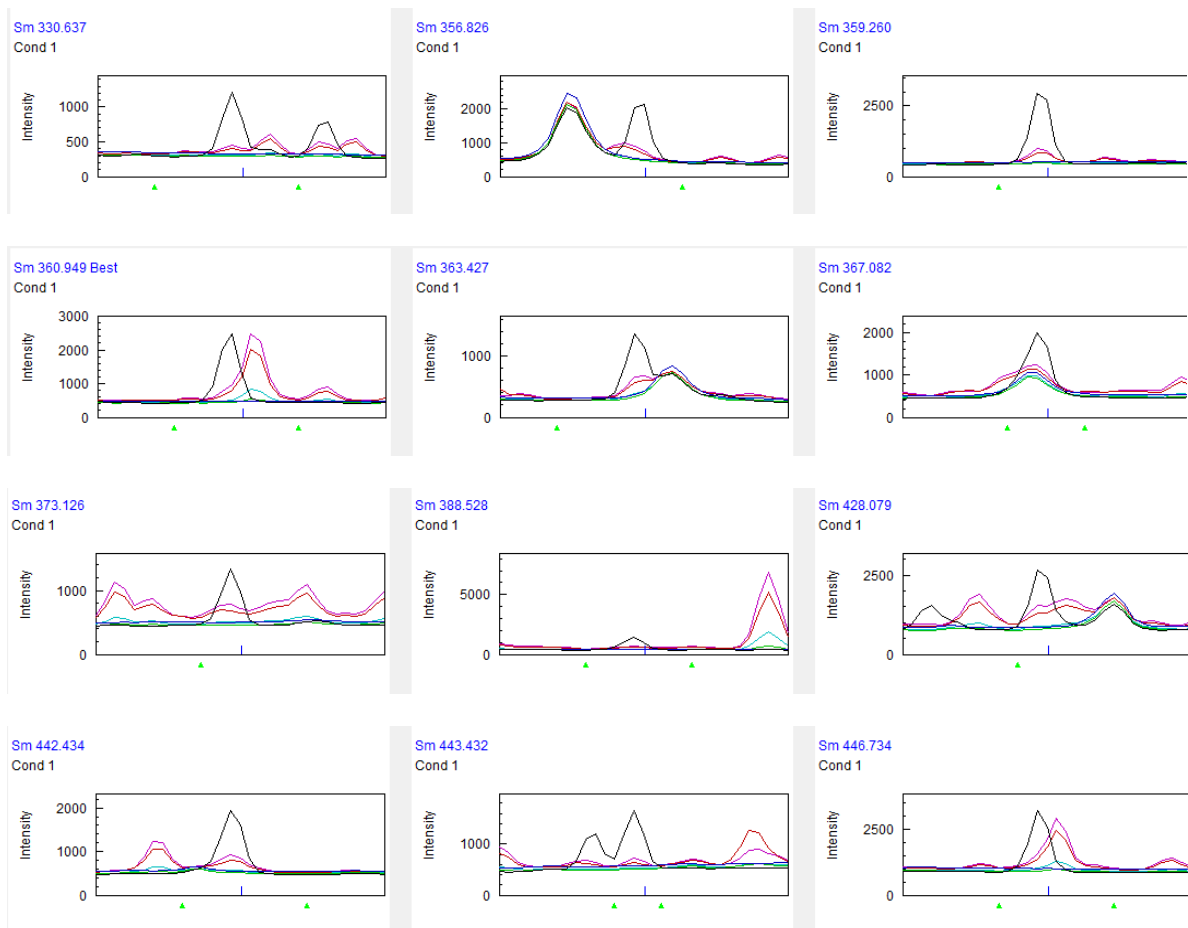


Рис. 30: Профили длин волн аналитических линий самария.

Оптимальными линиями являются 359,250; 388,528; 442,434 и 443,432.

Иттрий 1 мг/л.

Полученные результаты по всем линиям сопоставимы, при изучении профилей линий (Рис. 31): 378,870 и 363,312 дают небольшое завышение в связи со смещением образца относительно зависимости.

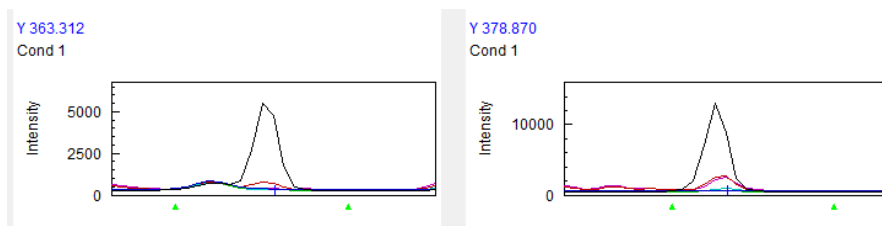


Рис. 31: Профили аналитических линий 363,312 и 378,870.

Остальные профили идентичны по внешнему виду, различие лишь в интенсивности линии. В связи с тем, что определяются малые концентрации, необходимо выбирать линии с наибольшей интенсивностью (порядка 10000-30000) (Рис. 32).

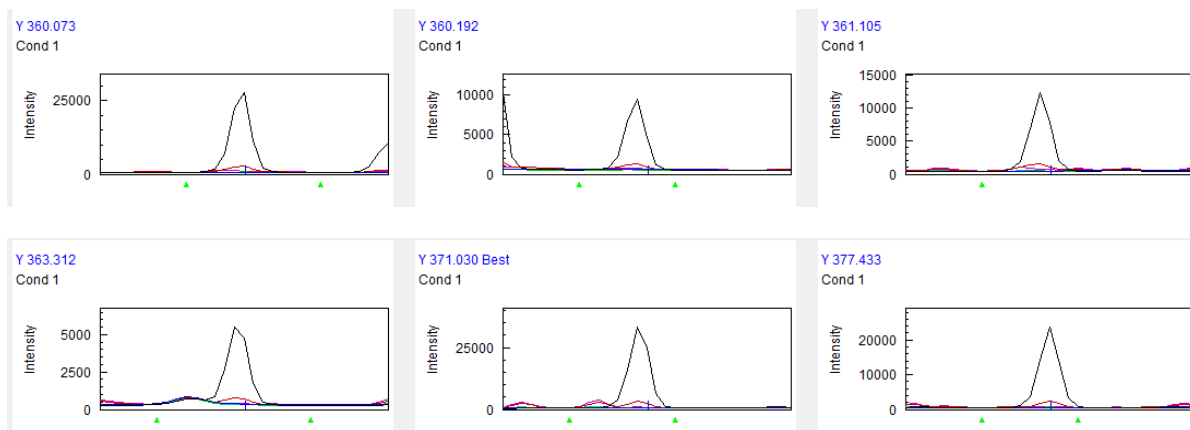


Рис. 32: Профили длин волн аналитических линий иттрия с интенсивностями.

Оптимальной линией для данной зависимости выбрана 371,030.

Рассмотрим образцы сравнения, в них присутствуют все 8 элементов в равном количестве. Все элементы представлены ниже, их концентрация (рассчитанная при приготовлении - мг/л (ppm) (Табл. 23).

Таблица 23: Образцы сравнения с равным содержанием всех элементов.

	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
St_1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
St_2	1	1	1	1	1	1	1	1
St_3	5	5	5	5	5	5	5	5

Как видно из результатов в Приложении Б по церию, неудовлетворительными являются линии: 380,153; 393,109; 401,239 и 404,076; 407,571; 407,585; 429,668 (Рис. 33).

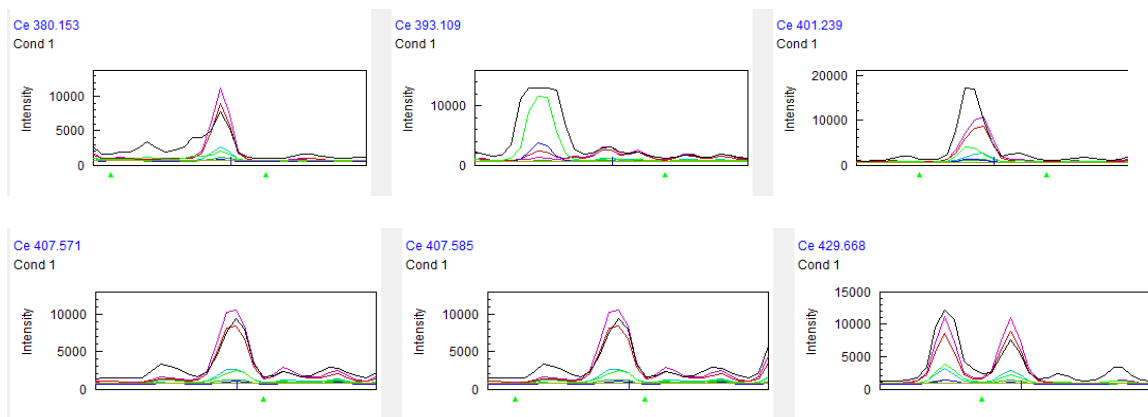


Рис. 33: Профили аналитических линий 380,153; 393,109; 401,239 и 404,076; 407,571; 407,585; 429,668.

На линиях 413,765 и 418,660 происходит занижение в связи с несимметричностью профиля в для первой и обрезанием пика, для второй (Рис. 34).

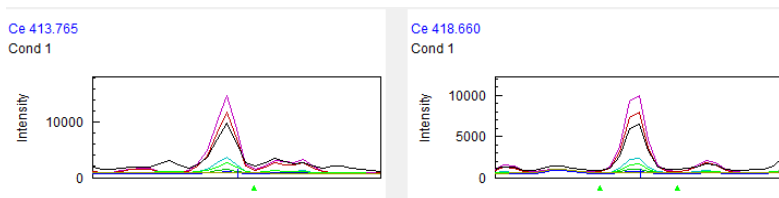


Рис. 34: Профили длин волн аналитических линий 413,765 и 418,660.

Остальные линии церия дают идентичные результаты, которые можно сопоставить и сравнить – это 380,153; 394,275; 413,380 и 446,021.

Следующий элемент – европий.

Неудовлетворительными линиями являются 372,494; 390,711; 397,199 и 443,553 (Рис. 35). Остальные идентичны внешне по профилю и сопоставимы полученными результатами.

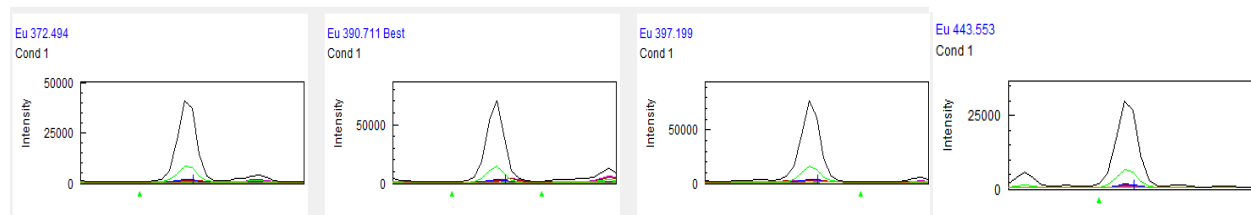


Рис. 35: Профили длин волн аналитических линий 372,494; 390,711; 397,199 и 443,553.

Линия 272,778 дала сопоставимые результаты для концентраций 0,2 и 1 мг/л.

Оптимальной линией является 381,967 (Рис. 36).

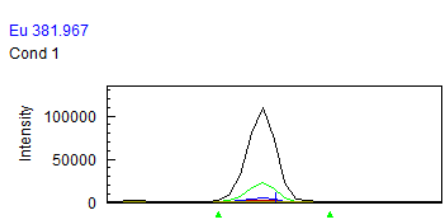


Рис. 36: Профиль длины волны аналитической линии 381,967.

Гадолиний.

Результаты измерений сопоставимы между собой и той концентрацией, которая была рассчитана при приготовлении почти на всех линиях. Но исходя из

профилей линий 301,014; 308,200; и 335,047 («висящие» профили); 336,223; 342,247; 343,999; 354,937; 354,579 и 376,841 – результаты по ним не пригодны для анализа.

Линии 310,051; 335,047; 358,496 и 364,620 являются оптимальными.

Следующий элемент – лантан.

Результаты измерений сопоставимы между собой и той концентрацией, которая была рассчитана при приготовлении почти на всех линиях. Но исходя из профилей линий 301,014; 308,200; и 335,047 («висящие» профили); 336,223; 342,247; 343,999; 354,937; 354,579 и 376,841 – результаты по ним не пригодны для анализа (Рис. 37).

Линии 338,091; 379,082; 379,478; 387,163; 399,922.

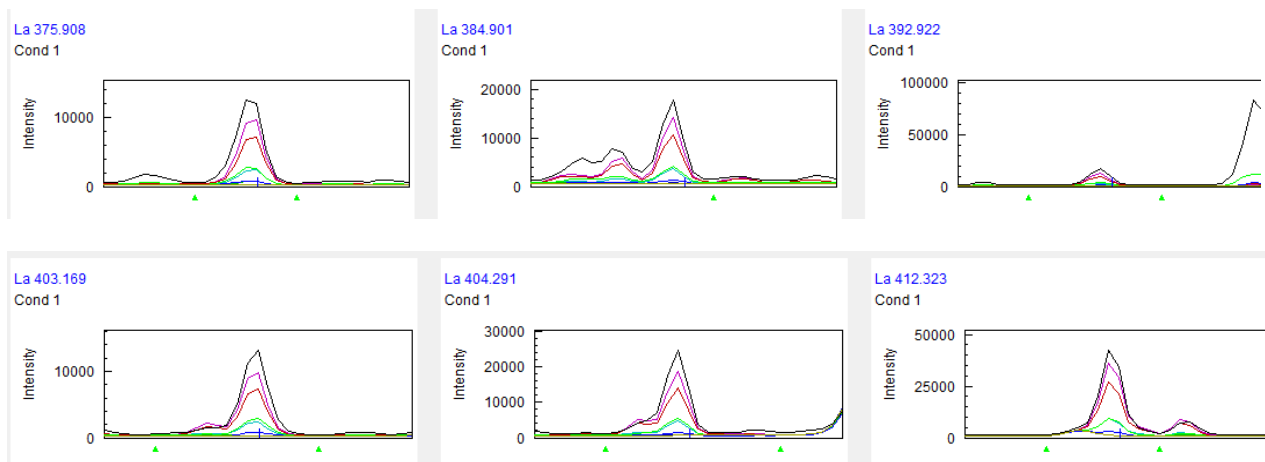
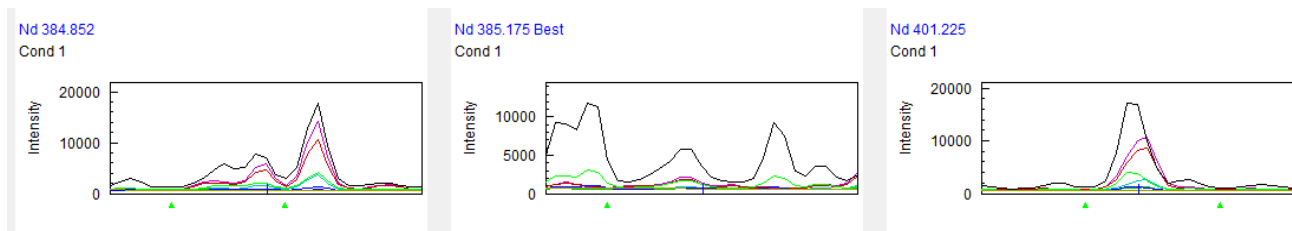


Рис. 37: Профили длин волн аналитических линий лантана.

375,908 – обрезан профиль, на 403,169 и 404,291 – светит Ag; 384,901; 392,922 и 412,323 – наложение Ce, La, Nd соответственно.

Неодим.

Из непригодных линий для определения неодима на данный момент являются 384,852; 385,225; 396,311; 401,225; 404,080; 417,732; (завышенные результаты, много наложений) (Рис. 38).



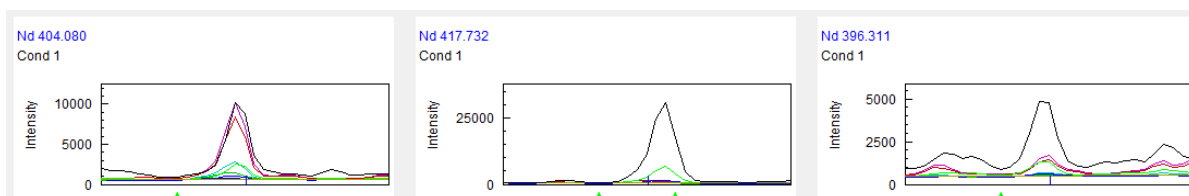


Рис. 38: Профили длин волн аналитических линий неодима.

Оптимальные линии—386,341; 394,151; 395,115; 410,946 и 415,608 (Рис. 39).

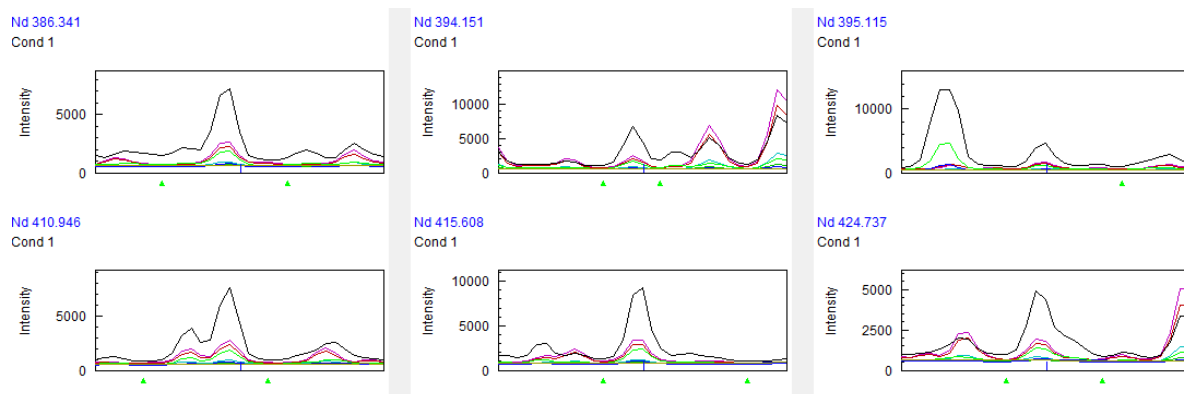


Рис. 39: Профили длин волн линий 386,341; 394,151; 395,115; 410,946 и 415,608.

Следующий элемент – празеодим.

390,844; 400,871; 422,298 и 440,884 дают занижение результатов за счёт наличия других лантаноидов на этих линиях; на 411,848; 414,311; 414,314; 418,952 происходит завышение результатов (Рис. 40).

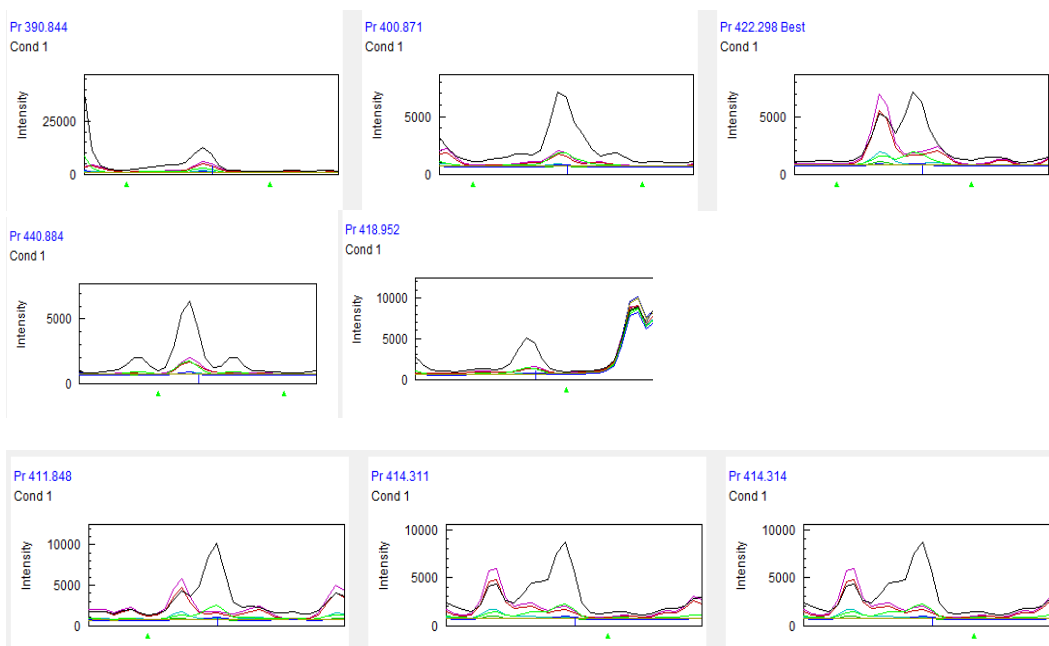


Рис. 40: Профили длин волн аналитических линий празеодима.

Оптимальными линиями являются 417,939; 417,942 и 422,533.

Самарий.

На линиях 356,826; 363,427; 367,082, 428,079 – «висящие» профили, дающие завышение или занижение; на 360,949; 446,734 – занижение результатов за счёт наличия на пиках линий неодима и церия соответственно в равных количествах (Рис. 41).

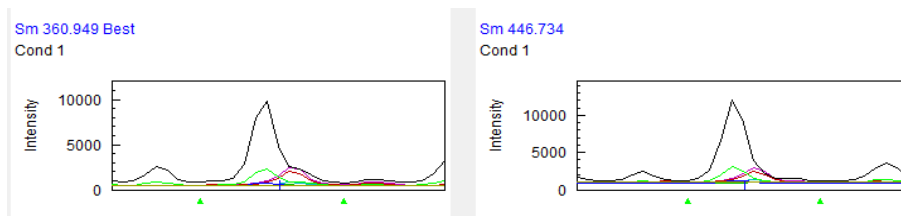


Рис. 41: Профили длин волн 356,826; 363,427; 367,082, 428,079; 360,949; 446,734.

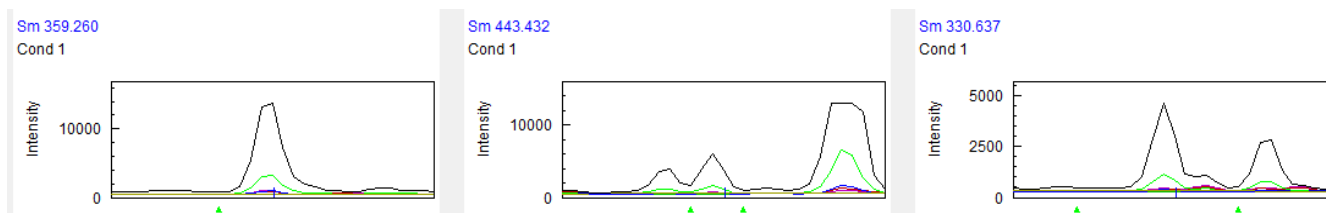


Рис. 42: Профили длин волн 330,637; 359,260; 443,432.

«Оптимальными» линиями для определения является 330,637; 359,260; 443,432 (Рис. 42).

Иттрий.

Рассчитанная концентрация (0,2;1;5 мг/л) выдается на линии 354,901; на остальных – результаты выше (особенно это касается концентрации 5мг/л, 0,2 и 1мг/л более близки к расчетным значениям). Профили линий идентичны по внешнему виду (Рис. 43).

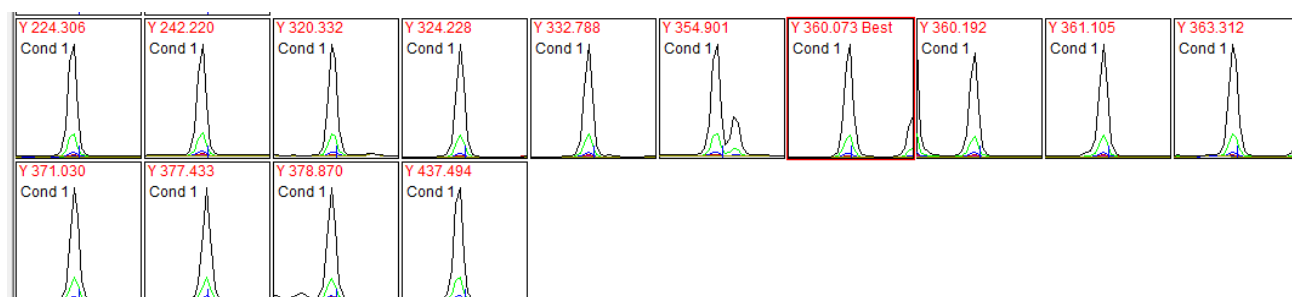


Рис. 43: Профили длин волн аналитических линий иттрия.

Модель раствора резкстракта (Табл. 24).

Таблица 24: Модель раствора резкстракта.

	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
20	0,4	0,0	0,4	0,6	20	20	0,4
10	0,5	0,5	0,5	0,5	10	10	0,5

Церий.

Профили линий (Рис. 44) имеют несимметричный характер, присутствуют наложения основных элементов в образце (гадолиния и самария), в качестве оптимальной линии - 413,380, но на ней «приподнять» фон на моделях растворов резкстракта.

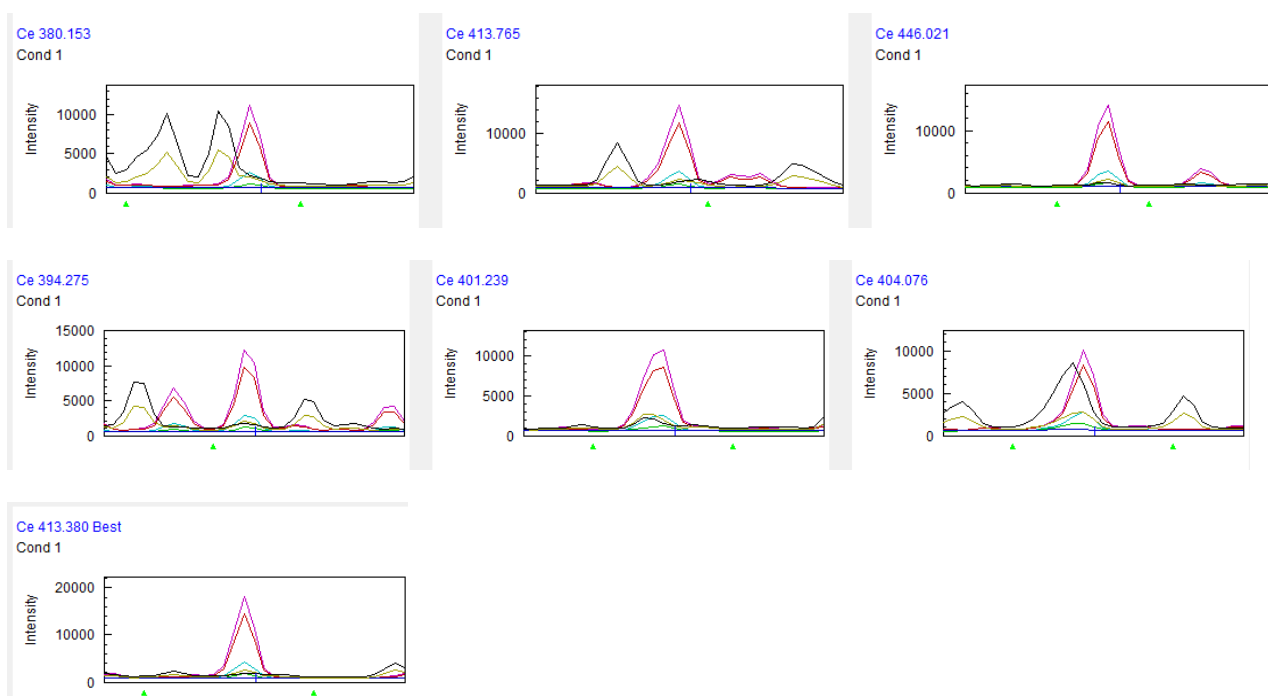


Рис. 44: Профили длин волн аналитических линий церия.

Европий.

Профили линий имеют несимметричный характер, присутствуют наложения основных элементов в образце (гадолиния и самария), в качестве оптимальной линии -381,967.

Результаты по остальным линиям сопоставимы – следовательно влияние основы (гадолиния и самария) одинаково на них и его можно учесть.

Гадолиний.

Данный элемент является основным в растворе резкстракта. Полученные результаты сопоставимы, по профилям можно исключить, такие как 303,406; 336,223;

342,247; 343,999 и 354,579 – в связи с тем, что на них накладываются элементы Се, La, Nd (Рис. 45).

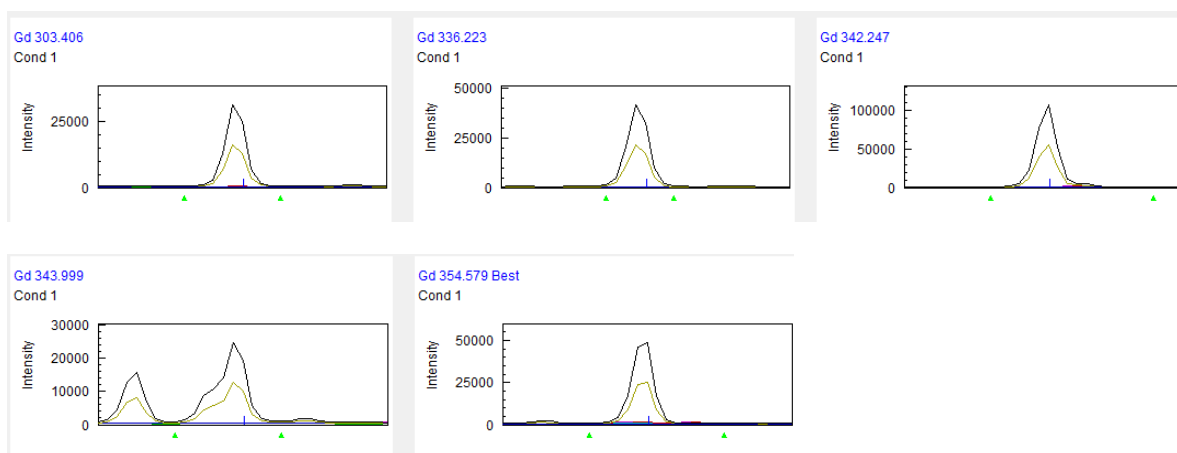


Рис. 45: Профили длин волн аналитических линий гадолиния.

В качестве оптимальных линий – 303,285; 310,051; 335,047; 335,863.

Лантан.

Профили линий имеют несимметричный характер, присутствуют наложения основных элементов в образце (гадолиния и самария), в качестве оптимальной линии -408,672.

Результаты по остальным линиям сопоставимы – следовательно влияние основы (гадолиния и самария) одинаково на линии лантана и его можно учесть. Исключение составляет 375,908, где влияние значительно (Рис. 46).

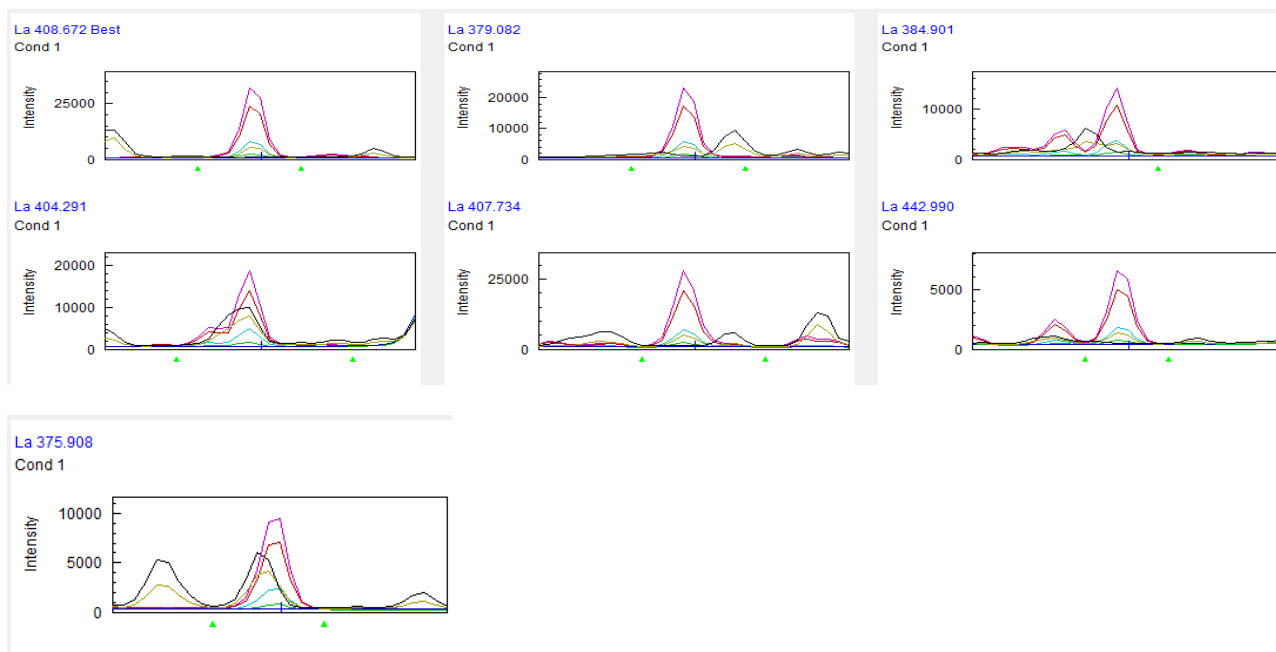


Рис. 46: Профили длин волн 408,672; 379,082; 384,901; 404,291; 407,734; 442,990 и 375,908.

Неодим.

Профили линий имеют несимметричный характер, присутствуют наложения основных элементов в образце (гадолиния и самария), в качестве оптимальных линий - 394,151 и 395,115 (Рис.47). Для более точных результатов необходимо учитывать основу.

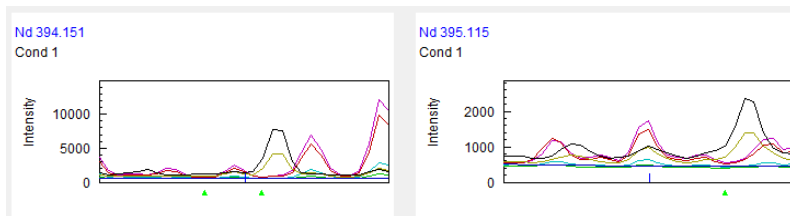


Рис. 47: Профили длин волн аналитических линий 394,151 и 395,115.

Результаты по остальным линиям завышены (396.311) или занижены (401,225).

Празеодим.

Профили линий имеют несимметричный характер, присутствуют наложения основных элементов в образце (гадолиния и самария) (Рис. 48).

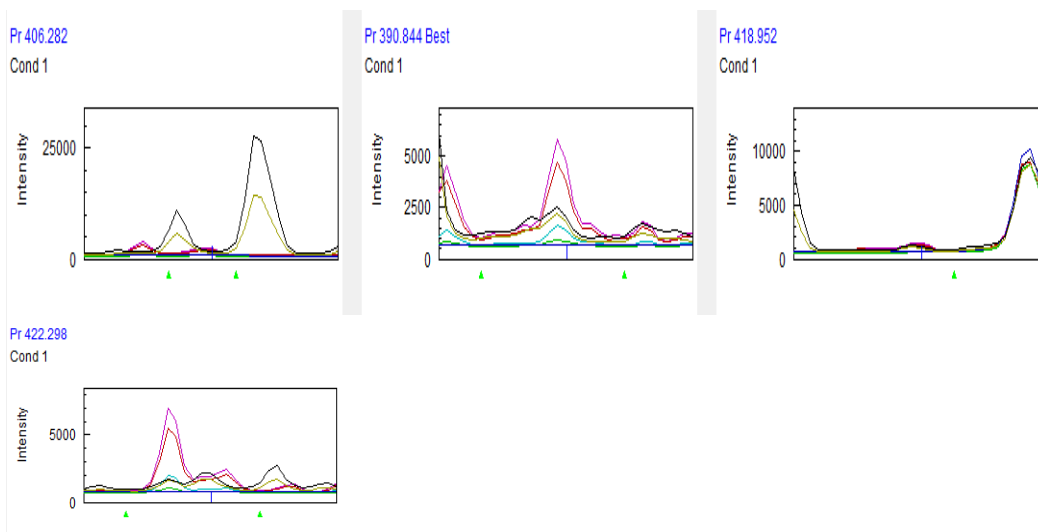


Рис. 48: Профили длин волн аналитических линий 406,282 390,844 418,952 и 422,298.

Результаты по большинству линиям сопоставимы – следовательно влияние основы (гадолиния и самария) одинаково на них и его можно учесть.

Оптимальные линии – 414,314; 417,939.

Самарий.

Данный элемент является основным в растворе резкстракта.

На линиях 356,826; 363,427; 367,082, 428,079 (Рис. 49) – «висящие» профили, дающие завышение или занижение; на 360,949; 446,734 – занижение результатов.

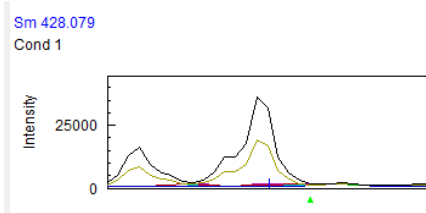


Рис. 49: Профиль длины волны аналитической линии 428,079.

Оптимальные линии – 330,637; 359,26; 443,434.

На градуировочной зависимости № 2 (многоэлементный образец сравнения состава, содержащего все определяемые элементы в равных количествах) получились следующие результаты (см. Приложение В) для модели исходного раствора и рафината (Табл. 25).

Таблица 25: Модель растворов рафината и исходного.

	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
St_1	0,650	0,3	0,15	0,06	0,01	0,010	0,010	0,01
St_2	2,000	1,0	0,425	0,175	0,035	0,0025	0,005	0,0025
St_3	6,5	3,0	1,5	0,60	0,10	0,10	0,100	0,10
St_4	8,0	4,0	1,7	0,70	0,14	0,01	0,020	0,01

Церий.

Как видно из результатов в Приложении В по церию, неудовлетворительными являются следующие линии: 393,109; 401,239; 404,076; 407,571 и 407,585 (Рис. 50).

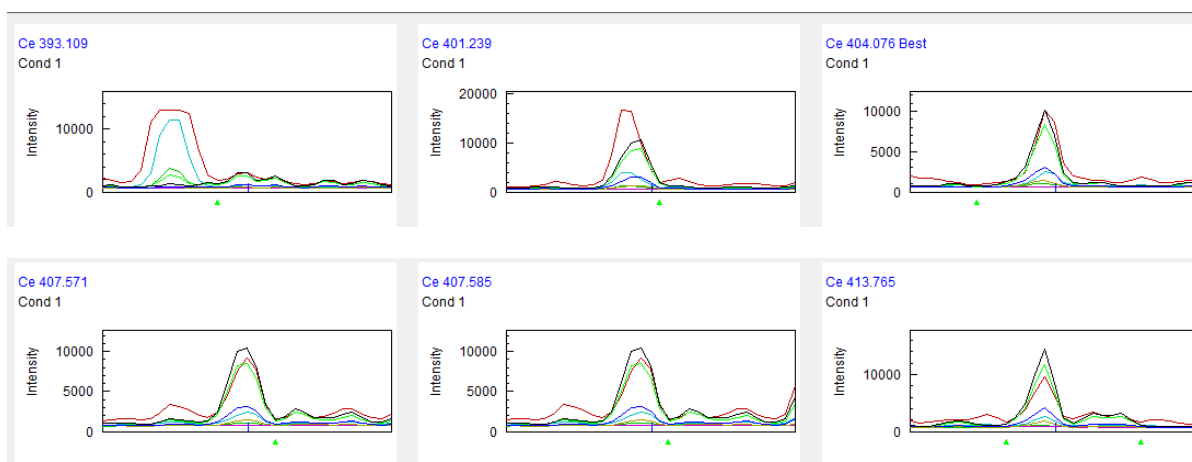


Рис. 50: Профили длин волн 393,109; 401,239; 404,076; 407,571; 407,585 и 413,765.

Остальные линии церия дают идентичные результаты, которые можно сопоставить и сравнить – это 380,153, 394,275, 413,380, 418,660, 429,668 и 446,021 (Рис. 51)

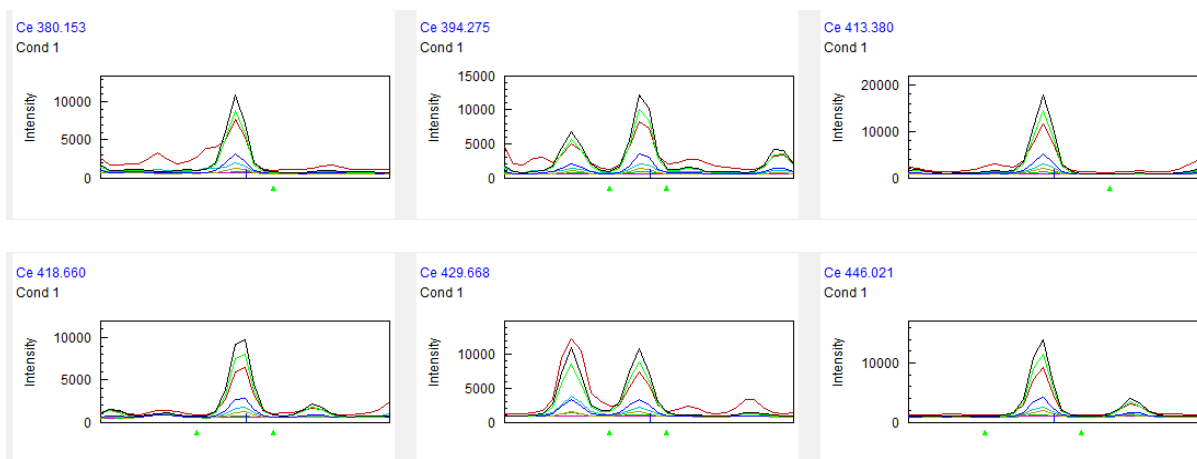


Рис. 51: Профили длин волн 380,153, 394,275, 413,380, 418,660, 429,668 и 446,021.

Оптимальные длины волн – 394,275 и 413,380.

Лантан.

По большинству линий (338,091, 379,082, 379,478, 384,901, 387,163, 398,852, 399,575, 408,672, 442,990)– результаты сопоставимы по четырём образцам, исключение составляют следующие линии: 375,908 – обрезан профиль, на 403,169 и 404,291 – светит Ar, 412,323 (Рис. 52) – сбоку на пике светит Ce (завышение) 392,922 – занижение результатов.

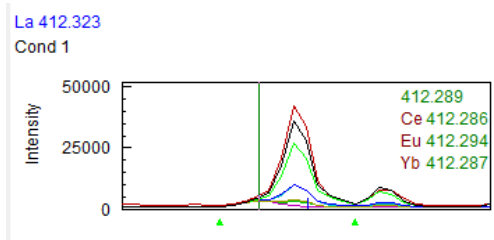


Рис. 52: Профиль длины волны 412,323.

Оптимальные длины волн – 379,082 и 379,478.

Неодим.

Из непригодных линий для определения неодима на данный момент являются 384,852; 401,225; 404,080 (завышенные результаты, много наложений) и 417,732 (завышен фон, отсутствие элемента в образце) (Рис. 53).

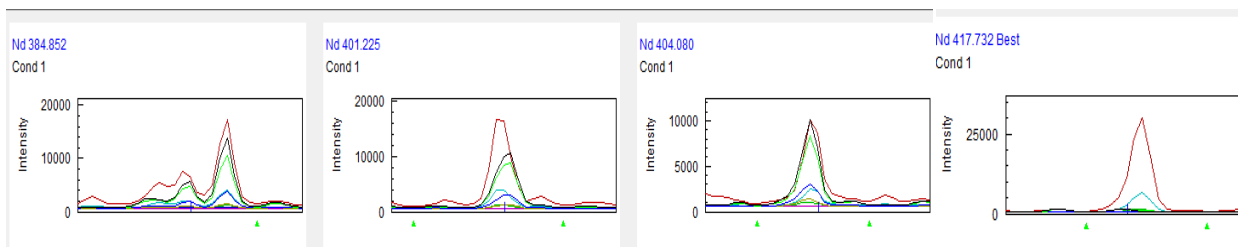


Рис. 54: Профили длин волн 384,852; 401,225; 404,080 и 417,732.

Из полученных результатов анализа и вида профилей, оптимальными линиями являются 386,175; 394,151; 415,608. К ним можно было отнести 430,358, но нет однозначного и чёткого вида пика (Рис.55).

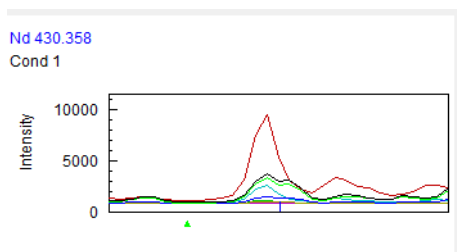


Рис. 55: Профиль длины волны аналитической линии 430,358.

Празеодим.

Линии 411,848; 414,311; 414,314; дают занижение результатов за счёт наличия других лантаноидов на этих линиях.

Линии 390,844; 418,952; 422,298 дают завышение результатов за счёт наличия других лантаноидов на этих линиях (Рис. 56).

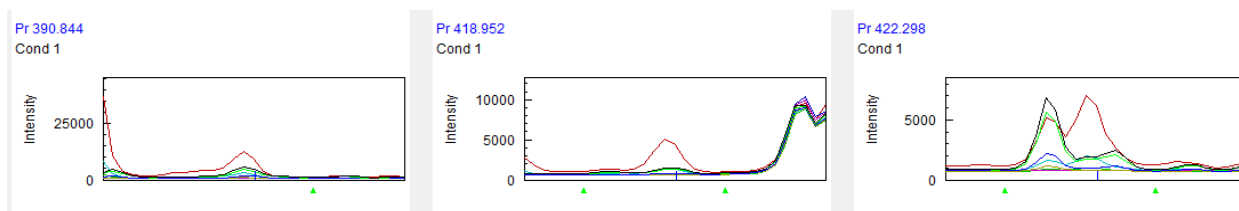


Рис. 56: Профили длин волн 390,844; 418,952; 422,298.

Оптимальной линией для определения, исходя из данных является 417,939 и 417,942.

Самарий.

На линиях 356,826; 363,427; 367,082, 428,079 – «висящие» профили, дающие завышение или занижение; на 360,949; 446,734 (рис. 57) – завышение результатов за счёт наличия на пиках линий неодима и церия соответственно.

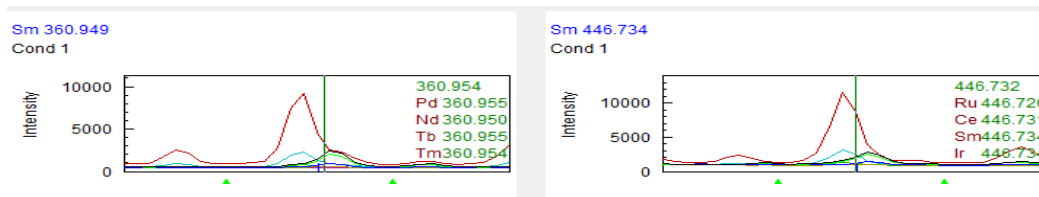


Рис. 57: Профили длин волн 360,949; 446,734.

Оптимальной линией для определения является 359,260.

Европий.

Оптимальной линией для определения является 381,967.

Сами результаты сопоставимы и можно выбрать для сравнения ещё линии, но анализируя профили линий следует исключить 390,711 (идёт завышение); 397,199; 412,970 и 443,553 – ситуация идентична.

Гадолиний.

Результаты измерений сопоставимы между собой и той концентрацией, которая была рассчитана при приготовлении раствора почти на всех линиях. Но, исходя из профилей линий 308,200; и 335,047 («висящие» профили); 336,223; 342,247; 343,999; 354,937; 354,579 – результаты по ним не пригодны для анализа (Рис.58).

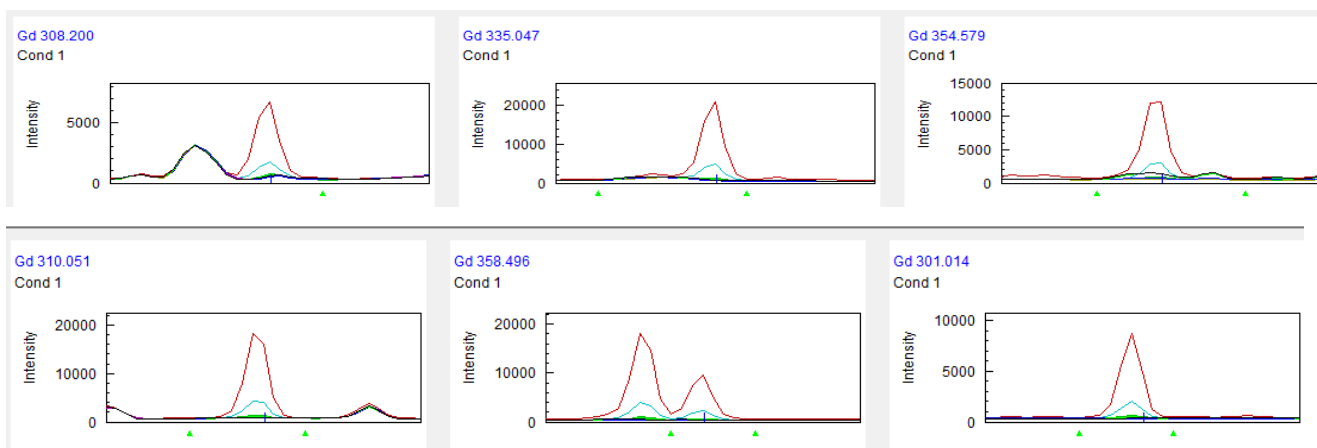


Рис. 58: Профили длин волн аналитических линий 308,200; 335,047; 354,579; 310,051; 358,496.

Линии 310,051; 358,496 являются оптимальными.

Иттрий.

Полученные результаты по всем линиям сопоставимы, при изучении профилей линий: 378,870 даёт небольшое завышение в связи со смещением образца относительно градуировочной зависимости (Рис. 59).

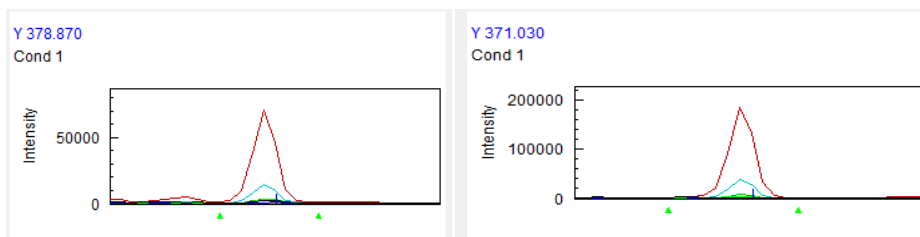


Рис. 59: Профили длин волн аналитических линий 378,870 и 371,030.

Оптимальной линией для данной зависимости выбрана 371,030.

Далее рассмотрим образцы сравнения Кц-2, в них отсутствуют элементы Gd, Eu и Y. Все элементы представлены ниже (Табл. 26), их концентрация (рассчитанная при приготовлении - мг/л (ppm)).

Таблица 26: Концентрации образцов сравнения Кц-2.

	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
St_1	1,22	0,644	0,15	0,329	0,018	0	0	0
St_2	12,21	6,44	1,51	3,295	0,18	0	0	0
St_3	36,65	19,33	4,53	9,89	0,540	0	0	0

Как видно из результатов в Приложении В по церию, неудовлетворительными являются следующие линии: 380,153; 393,109; 401,239 (Рис.60).

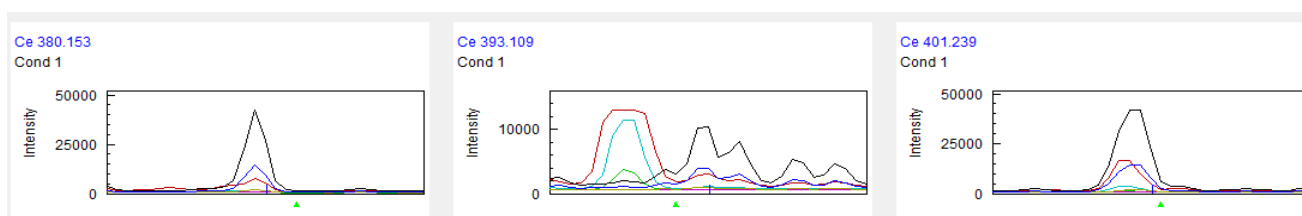


Рис. 60: Профили длин волн 380,153; 393,109; 401,239.

Остальные линии церия дают идентичные результаты, которые можно сопоставить и сравнить – это 394,275; 413,380; 413,765; 418,660; 429,668 и 446,021.

Оптимальными являются 394,275 и 413,380 (Рис. 61).

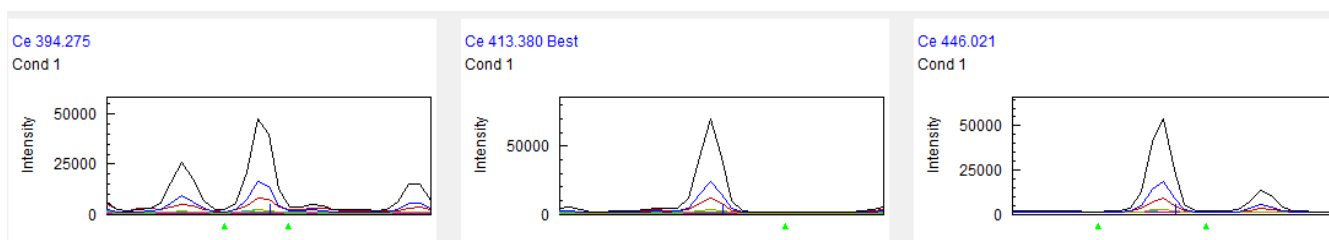


Рис. 61: Профили длин волн 394,275; 413,380 и 446,021.

Следующий элемент – лантан.

По большинству линий – результаты сопоставимы, исключение составляют следующие линии: 375,908 – обрезан профиль, на 403,169 и 404,291 – светит Ag – поэтому результаты на них занижены (Рис. 62).

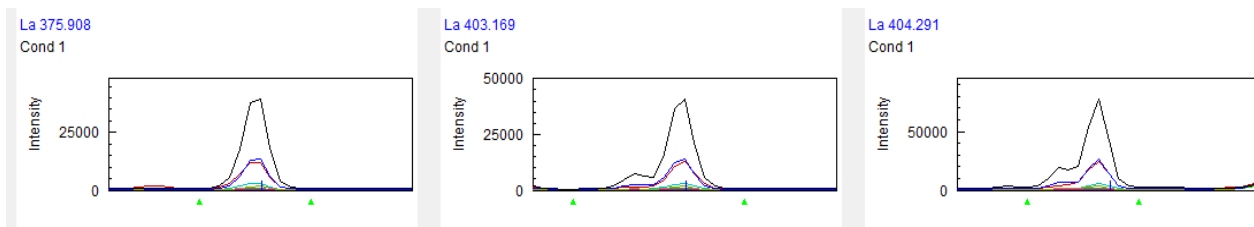


Рис. 62: Профили длин волн 375,908; 403,169 и 404,291.

Оптимальными являются линии 338,091; 384,901; 412,323; 442,990 (Рис. 63).

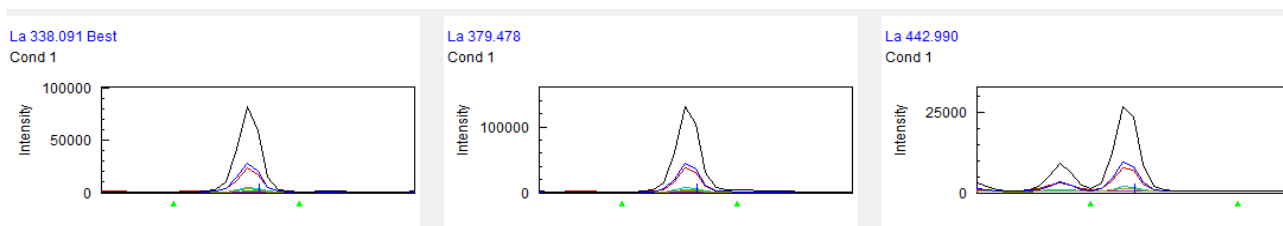


Рис. 63: Профили длин волн 338,091; 384,901; 412,323; 442,990.

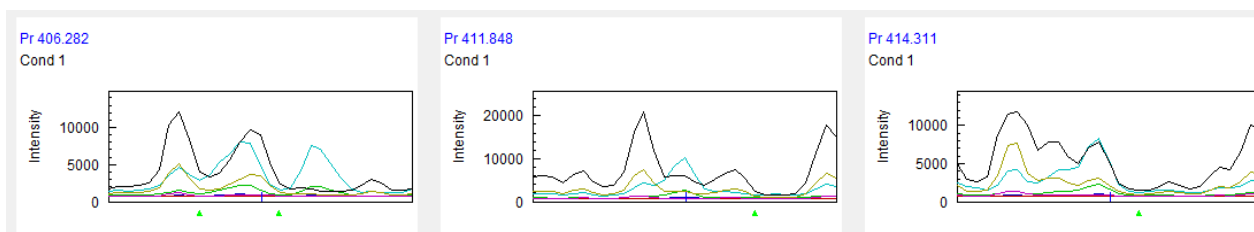
Неодим.

С выбором линий и сопоставимых результатов по неодиму, дело обстоит более трудоемкое, т.к. на почти всех линиях сопутствуют наложения других лантаноидов (церия, лантана, празеодима и самария).

Из полученных результатов анализа, ближе к рассчитанной концентрации при приготовлении раствора образца расположено значение линии 396,311. Из непригодных линий для определения неодима на данный момент являются 384,852; 401,225; 404,080 (завышенные результаты, много наложений) и 417,732 (завышен фон, отсутствие элемента в образце).

Следующий элемент – празеодим.

Линии 411,848; 414,311; 414,314; 418,952; 422,533 дают занижение результатов за счёт наличия других лантаноидов на этих линиях.



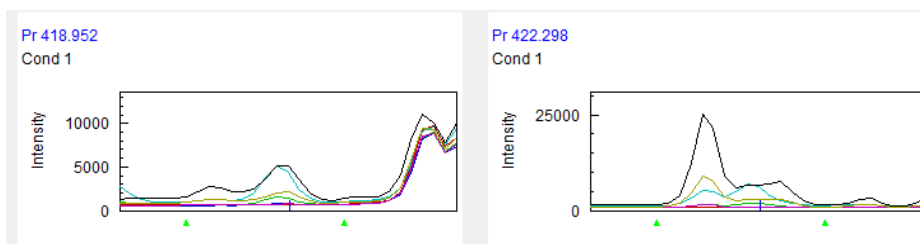


Рис. 64: Профили длин волн 411,848; 414,311; 414,314; 418,952; 422,533.

Оптимальной линией для определения, исходя из данных по образцам Кц-2 является 390,844.

Самарий.

На линиях 356,826; 363,427; 367,082, 428,079 – «висящие» профили, дающие завышение; на 360,949; 446,734 – завышение результатов за счёт наличия на пиках линий неодима и церия соответственно.

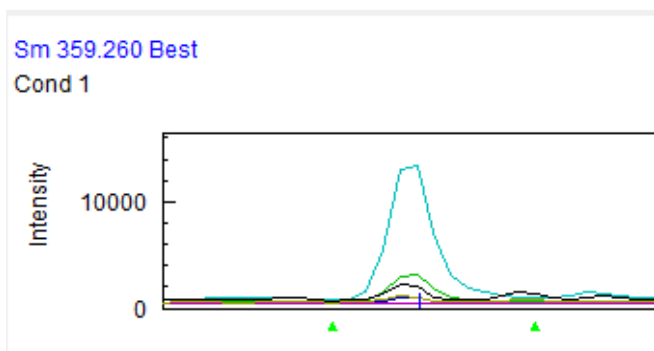


Рис. 65: Профиль длины волны аналитической линии 359,260.

Оптимальной линией для определения является 359,260 (Рис. 65).

Образцы сравнения индивидуальных лантаноидов.

Церий 1 и 10мг/л.

На линиях 401,239; 404,076, 393,109; 407,571; 407,585 происходит занижение результатов из-за отличия состава градуировочной зависимости и анализируемого образца, по линии 413,765 – наоборот идёт завышение (пик имеет наклон в сторону). Остальные линии пригодны для рассмотрения и сравнения данных по ним.

Вклад в результаты по церию идёт на следующих линиях (при больших содержаниях лантаноидов (порядка 10 мг/л в измеряемом растворе элемента)):

380,153; 393,109 ; 401,239 ; 404,076 – неодим;

407,734; 412,323 – лантан;

380,153; 393,109 (занижение); 401,239; 413,380 – празеодим.

360,94; 428,079; 446,734 – самарий.

Лантан 1 и 10 мг/л.

Результаты сопоставимы по всем линиям только для концентрации 10 мг/л, для 1 мг/л данные измерений отсутствуют.

Вклад в результаты по лантану идёт на следующих линиях (при больших содержаниях лантаноидов (порядка 10 мг/л в измеряемом растворе элемента)):

406,109; 404,080 – неодим.

Неодим 1 и 10 мг/л.

Результаты для концентрации 1 мг/л – идут ниже рассчитанной, кроме линии 415,608; для 10 мг/л данные измерений сопоставимы по следующим линиям 386,341; 394,151; 395,115; 410,946; 415,202; 430,358.

Вклад в результаты по неодиму идёт на следующих линиях (при больших содержаниях лантаноидов (порядка 10 мг/л в измеряемом растворе элемента)):

393,109; 401,239 и 404,076 – церий;

375,908; 392,922; 403,169 – лантан;

400,871; 406,282; 414,311; 414,314; 417,939; 417,942; 422,298 – празеодим.

363,427 – самарий.

Празеодим 1 и 10 мг/л.

Результаты для концентрации 1 мг/л – идут ниже рассчитанной при приготовлении, кроме линий 414,311; 414,314, но на них несимметричные пики с влиянием образца сравнения (зависимости) и наиболее реалистичные/правдоподобные профили наблюдаем на 417,939 и 417,942; 422,533 (Рис.66).

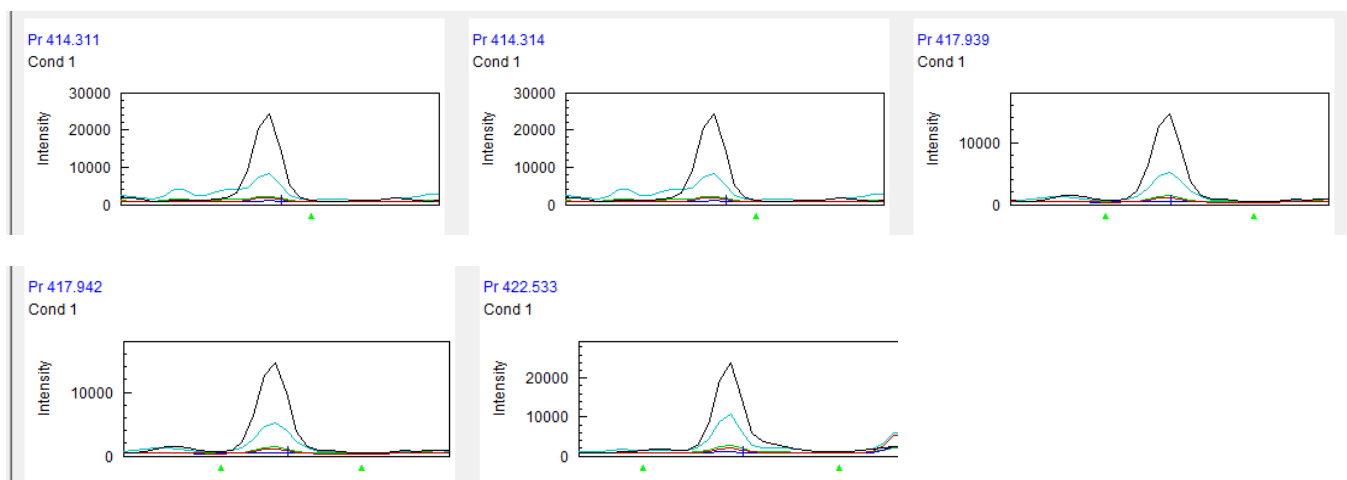


Рис. 66: Профили длин волн 414,311; 414,314; 417,939; 417,942; 422,533.

Вклад в результаты по празеодиму идёт на следующих линиях (при больших содержаниях лантаноидов (порядка 10 мг/л в измеряемом растворе элемента)):

413,380; 380,153 (завышение), 393,109 (занижение)– церий;

424,737; 430,358; 396,311; 395,115; 385,175 – неодим.

Гадолиний 1 мг/л.

Результаты измерений сопоставимы между собой и той концентрацией, которая была рассчитана при приготовлении на всех линиях. Но исходя из профилей линий 308,200 и 335,047 («висящие» профили).

Оптимальная линия 310,051 (Рис. 67).

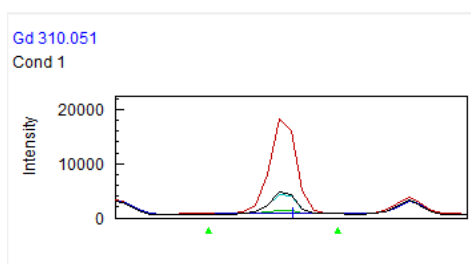


Рис. 67: Профиль длины волны аналитической линии 310,051.

Европий 1 мг/л.

Полученные результаты образца сравнения ниже, чем рассчитанная концентрация при приготовлении. Сами результаты сопоставимы, анализируя профили линий они идентичны по внешнему виду.

Оптимальной линией является 381,967.

Самарий 1 мг/л.

Из профилей, представленных ниже можно заключить, что 330,637; 356,826; 363,427; 367,082 – происходит занижение, наличие «висящих» профилей при небольших содержаниях элемента весомо сказывается на получаемых измерениях.

360,949; 373,126; 428,079– идёт завышение результатов на данной зависимости.

Оптимальные линии - 359,250; 442,434; 446,734 (Рис.68).

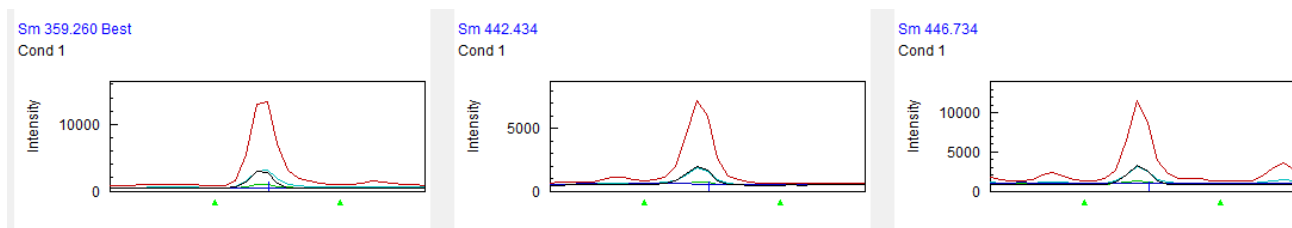


Рис. 68: Профили длин волн аналитических линий 359,250; 442,434; 446,734.

Иттрий 1 мг/л.

Полученные результаты по всем линиям сопоставимы, при изучении профилей линий: 378,870 и 363,312 дают небольшое завышение в связи со смещением образца относительно зависимости, на 224,306; 242,220; 320,332 небольшая интенсивность, поэтому результаты ниже.

Модель раствора реэкстракта (Табл.27).

Таблица 27: Модели растворов реэкстракта.

	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
20	0,4	0,0	0,4	0,6	20	20	0,4
10	0,5	0,5	0,5	0,5	10	10	0,5

Церий.

Профили линий имеют несимметричный характер, присутствуют наложения основных элементов в образце (гадолиния и самария), в качестве оптимальной линии - 413,380 (Рис.69),но на ней «приподнять» фон на моделях растворов реэкстракта. И если учесть влияние фона, то можно получить корректные значения.

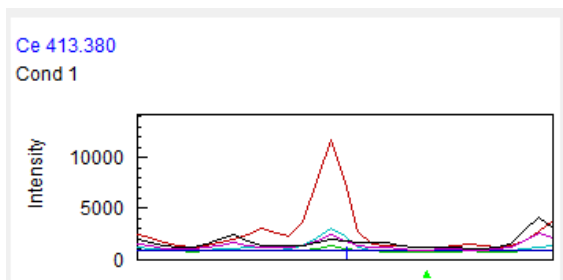


Рис. 69: Профиль длины волны аналитической линии 413,380.

Европий.

Профили линий имеют несимметричный характер, присутствуют наложения основных элементов в образце (гадолиния и самария), в качестве оптимальной линии - 381,967 (Рис.70).

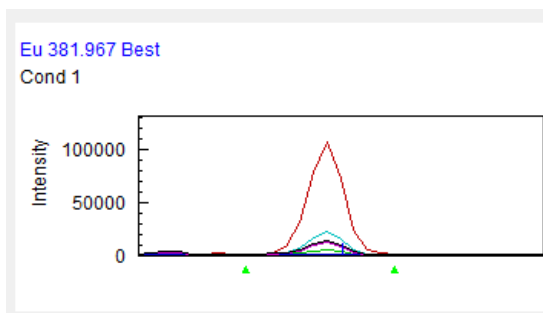


Рис. 70: Профиль длины волны аналитической линии 381,967.

Результаты по остальным линиям сопоставимы – следовательно влияние основы (гадолиния и самария) одинаково на них и его можно учесть.

Гадолиний.

Данный элемент является основным в растворе резкстракта. Полученные результаты сопоставимы, профили идентичны по внешнему виду (Рис. 71).

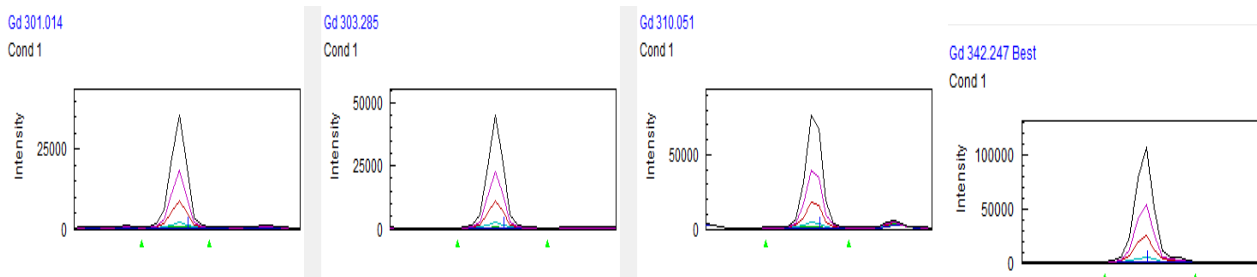


Рис. 71: Профили длин волн гадолиния.

В качестве оптимальной линии – 310,051.

Лантан.

Профили линий имеют несимметричный характер, присутствуют наложения основных элементов в образце (гадолиния и самария), в качестве оптимальной линии - 408,672 и 398,852.

Результаты по остальным линиям сопоставимы – следовательно влияние основы (гадолиния и самария) одинаково на линии лантана и его можно учесть. Исключение составляет 375,908, где влияние значительно (Рис. 72).

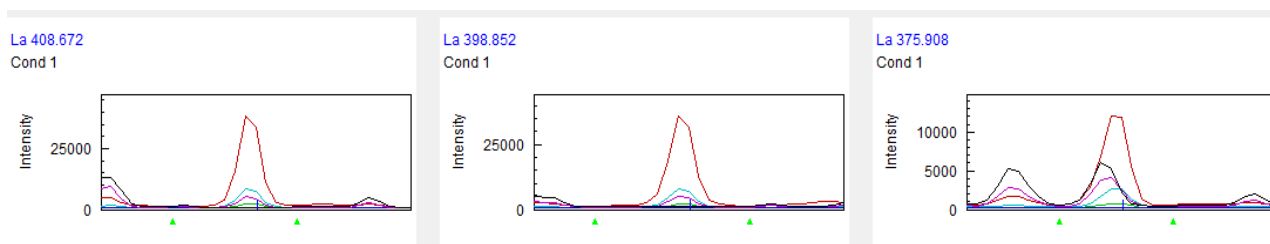


Рис. 71: Профили длин волн лантана.

Неодим.

Профили линий имеют несимметричный характер, присутствуют наложения основных элементов в образце (гадолиния и самария), в качестве оптимальных линий - 394,151 и 395,115 (Рис. 72). Для более точных результатов необходимо учитывать основу.

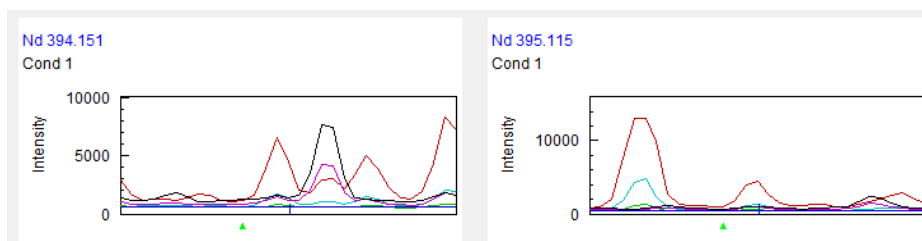


Рис. 72: Профили длин волн аналитических линий 394,151 и 395,115.

Результаты по остальным линиям завышены (396.311) или занижены (401,225).

Празеодин.

Профили линий имеют несимметричный характер, присутствуют наложения основных элементов в образце (гадолиния и самария).

Результаты по большинству линиям сопоставимы – следовательно влияние основы (гадолиния и самария) одинаково на них и его можно учесть.

Оптимальные линии – 414,314; 417,939.

Самарий.

Данный элемент является основным в растворе резкстракта.

На линиях 363,427; 367,082, 428,079 – «висящие» профили, дающие завышение или занижение.

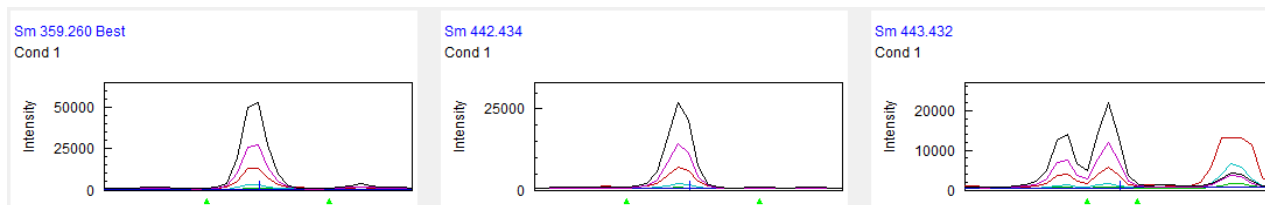


Рис. 73: Профили длин волн аналитических линий 359,26; 442,434; 443,434.

Оптимальные линии – 359,26; 442,434; 443,434 (Рис. 73).

На градуировочной зависимости № 3 получились следующие результаты (см. Приложение Г).

Многоэлементный образец сравнения состава резкстракта, содержащего самарий и гадолиний (№3) (Табл. 28).

Таблица 28: Образец сравнения состава резкстракта.

	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
St_1	0	0	0	0	10	10	0
St_2	0,5	0,5	0,5	0,5	10	10	0,5

Данная зависимость была построена из соображений того, чтобы учесть матричные влияния в растворе резэкстракта, где в качестве основных элементов идёт самарий и гадолиний. Как было написано ранее (при анализе моделей растворов резэкстракта на зависимости №2), самарий и гадолиний вносят одинаковый вклад на европий, церий, лантан, неодим и празеодим на разных линиях.

При анализе на этой зависимости на калибровочной прямой исключалась точка №1 (холостая – вода) при обработке результатов Ce, La, Eu, Nd, Pr; и точка №3 – при обработке результатов Gd и Sm.

Примечание: пробы с технологической схемы (резэкстракты) дополнительно разводились под содержание основных элементов в растворах градуировочной зависимости.

Можно также отметить, что растворы образца сравнения состава Соликамского карбоната (исходного раствора на экстракцию) и рафината, образца сравнения состава, содержащего все определяемые элементы в равных количествах на данной зависимости измерены не будут из-за предыдущих результатов по образцам сравнения №1 и №2, но будут включены в анализ растворы гадолиния, самария и европия концентрацией 10мг/л.

Модели растворов резэкстракта с основными элементами по 10 мг/л и 20 мг/л.

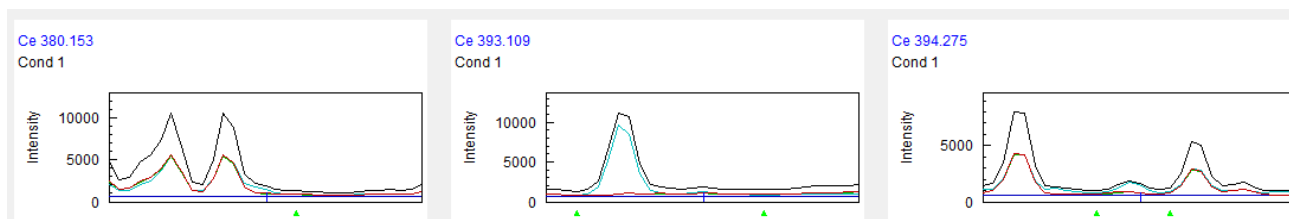
Церий.

Первый образец для анализа не содержит элемент совсем, т.е. там только основные элементы; второй – расчётные 0,4 мг/л.

Благодаря тому, что мы учли содержание Gd и Sm, вид профилей стал более доступен

для рассмотрения и анализа, а полученные результаты более корректными.

Неудовлетворительные линии – 404,076; 407,571; 407,585; 401.239; 380,153 и 429,668 (Рис.74).



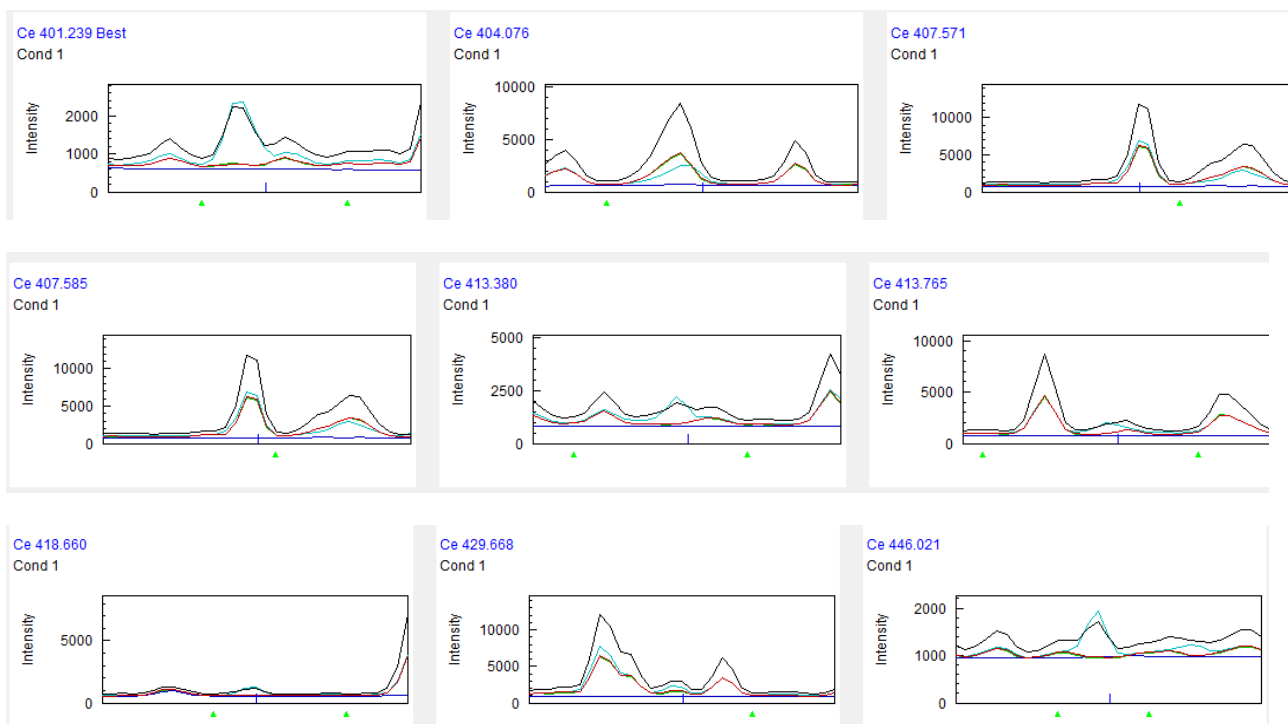


Рис. 74: Профили длин волн аналитических линий 404,076; 407,571; 407,585; 401,239; 380,153; 429,668; 394,275; 413,380; 413,765; 418,668.

Оптимальные линии – 394,275; 413,765; 418,668.

Европий.

Профили линий сопоставимы с расчётными концентрациями, результаты по 281,395; 372,494 и 420,505 завышены (Рис. 75).

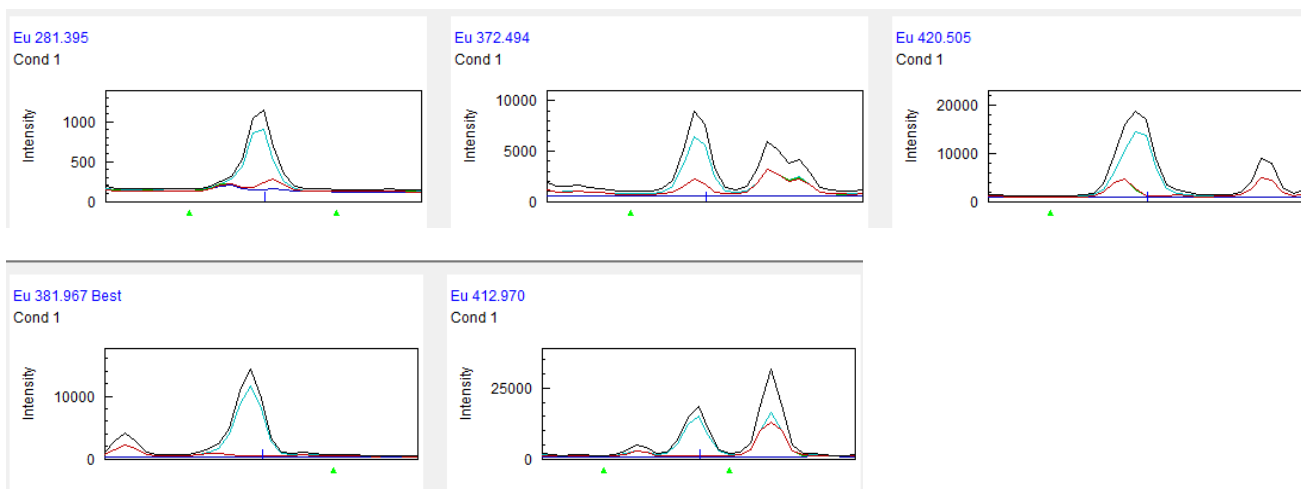


Рис. 75: Профили длин волн аналитических линий 281,395; 372,494; 420,505; 381,967 и 412,970.

Оптимальная линия - 381,967; 412,970.

Гадолиний.

Один из основных элементов реэкстракта. Результаты сопоставимы по всем линиям с расчётной концентрацией при приготовлении.

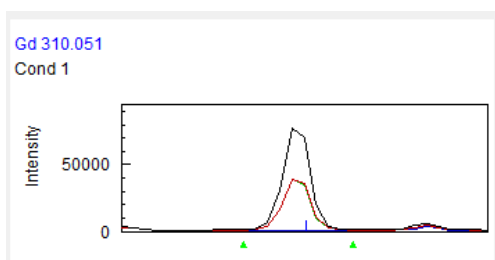


Рис. 76: Профиль длины волны аналитической линии 310,051.

Оптимальная линия – 310,051 (Рис. 76).

Лантан.

В обоих образцах отсутствует данный элемент. Но по виду профилей, оптимальными линиями являются 398,852 и 408,672 (Рис. 77).

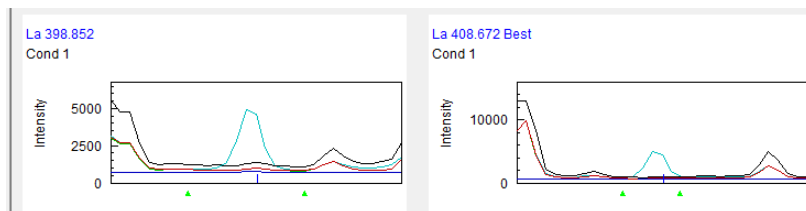


Рис. 77: Профили длин волн 398,852 и 408,67.

Неодим.

Результаты из-за несимметричных пиков завышены по ряду линий.

Оптимальные линии – 394,151 и 395,115; 410,225.

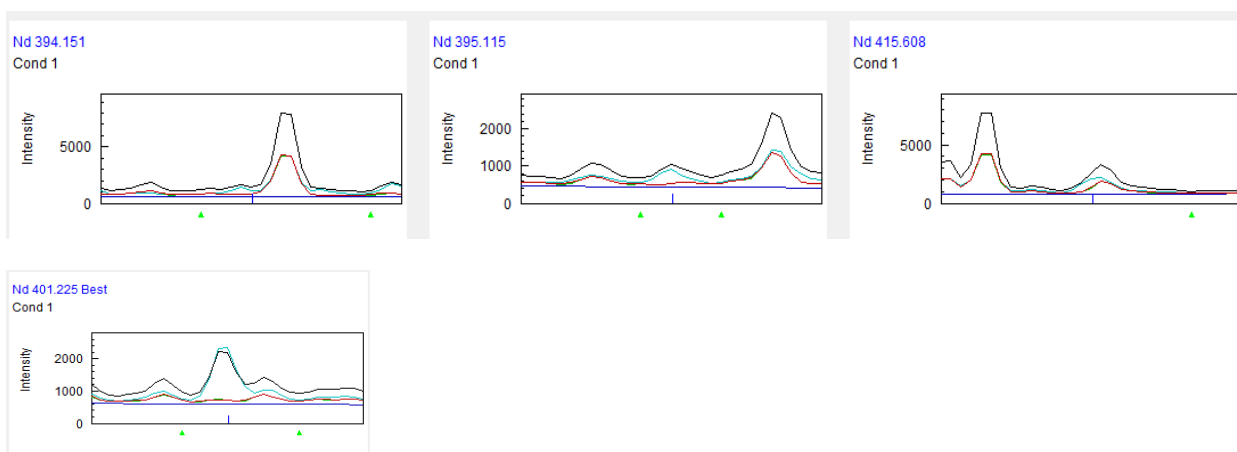


Рис. 78: Профили длин волн 394,151; 395,115; 410,225; 401,225.

Празеодим.

Результаты по большинству линий сопоставимы (расчётная концентрация - 0,6мг/л), большинство профилей без скосов и наложений (Рис. 79).

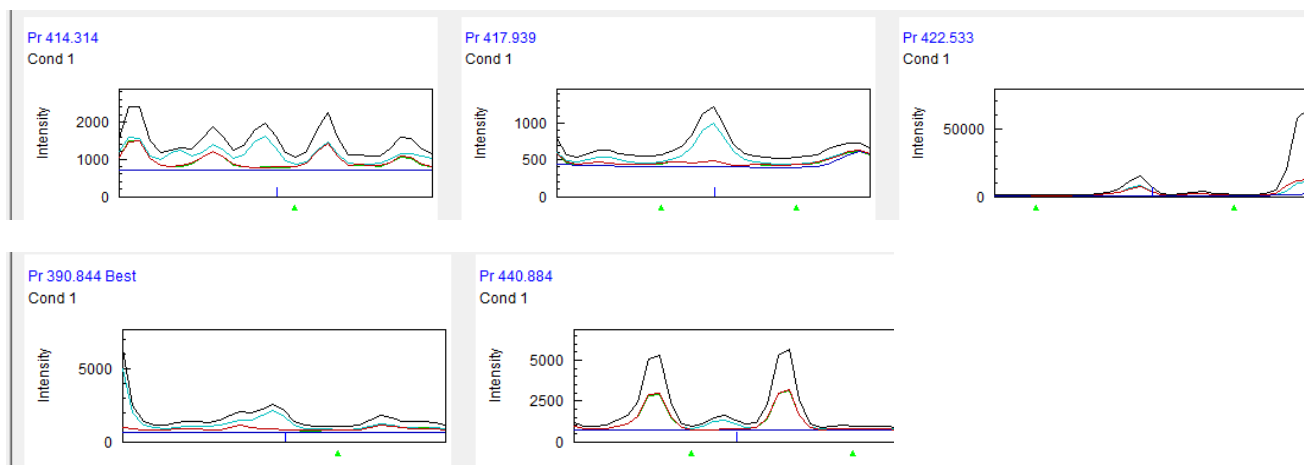


Рис. 79: Профили длин волн 414,314; 417,939; 422,533; 390,844 и 440,884.

Оптимальные линии – 390,844 и 440,884.

Самарий.

Один из основных элементов реэкстракта. Результаты сопоставимы по всем линиям с расчётной концентрацией при приготовлении.

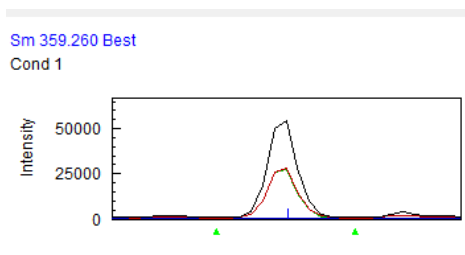


Рис. 80: Профиль длины волны аналитической линии 359,260.

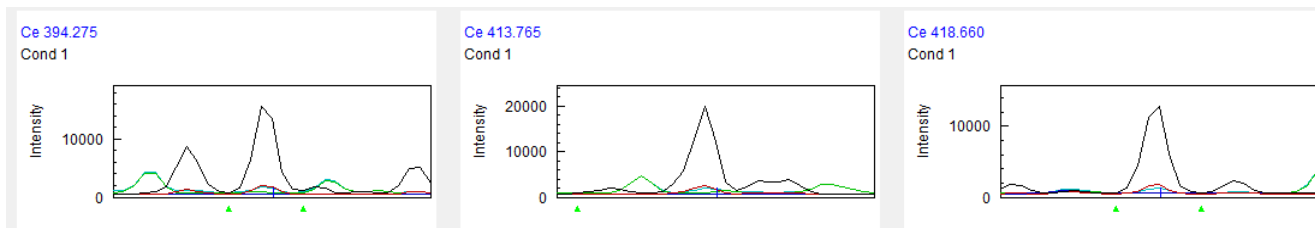
Оптимальная линия – 359,260 (Рис. 80).

Образцы сравнения индивидуальных лантаноидов.

Церий 1 и 10мг/л.

На линиях 380,153; 401,239; 404,076, 393,109 происходит занижение результатов из-за отличия состава градуировочной зависимости и анализируемого образца.

Оптимальные линии – 394,275; 413,765; 418,660 и 446,021 (Рис. 81).



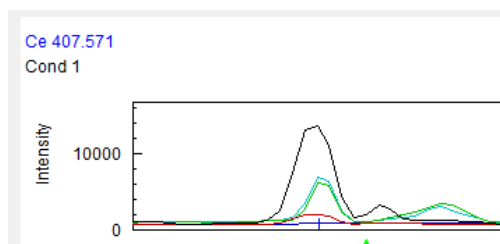


Рис. 81: Профили длин волн 394,275; 413,765; 418,660 и 407,571.

Лантан 1 и 10 мг/л.

Результаты сопоставимы по всем линиям только для концентрации 10 мг/л, для 1 мг/л данные измерений отсутствуют (Рис. 82).

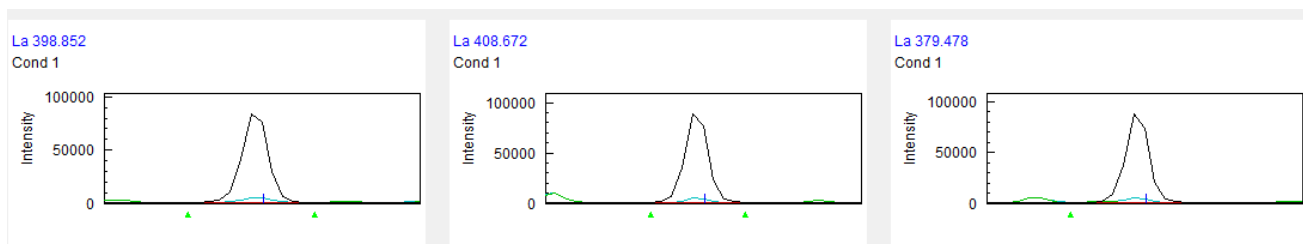


Рис. 82: Профили длин волн аналитических линий 398,852; 408,572 и 379,478..

Оптимальная линия – 398,852.

Неодим 1 и 10 мг/л.

Результаты для концентраций 1 и 10 мг/л сопоставимы по следующим линиям 386,341; 395,115; 410,946 (Рис.83).

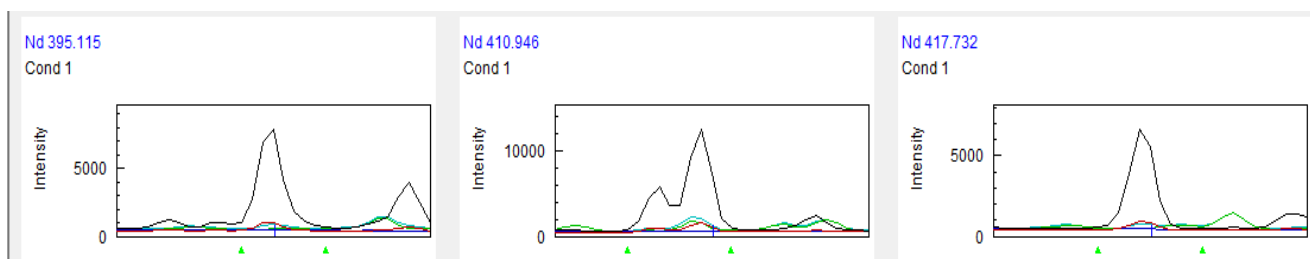


Рис. 83: Профили длин волн аналитических линий 395,115; 410,946 и 417,732.

По остальным – профили имеют наложения и/или несимметричны (Рис. 84).

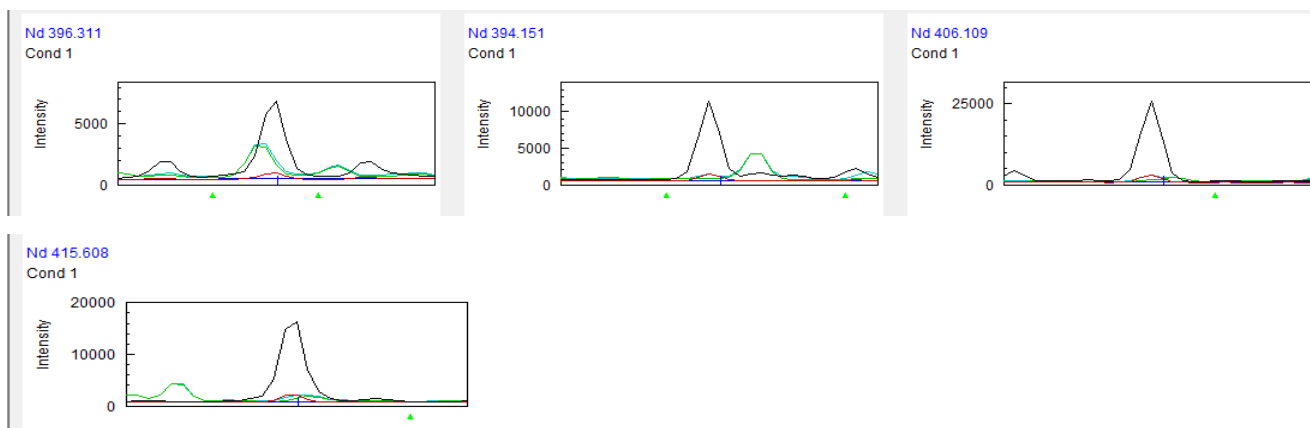


Рис. 84: Профили длин волн 396,311; 394,151; 406,109 и 415,608.

Оптимальная линия – 395,115.

Празеодим 1 и 10 мг/л.

Результаты для концентрации 1 мг/л – идут ниже рассчитанной при приготовлении, кроме линий 414,311; 414,314; 417,939; 417,942; 418,952; 440,884, но на первых четырёх светит Gd или Sm и наиболее реалистичные/правдоподобные профили наблюдаем на 418,952 и 440,884 (рис. 85). Они и будут оптимальными линиями.

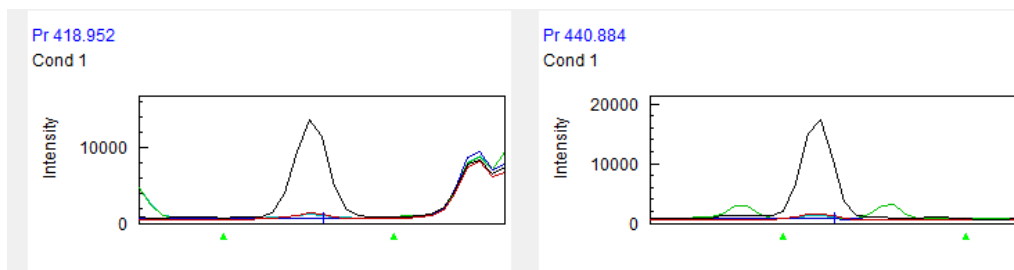


Рис. 85: Профили длин волн аналитических линий 418,952 и 440,884.

Гадолиний 1 и 10 мг/л.

Результаты измерений сопоставимы между собой и теми концентрациями, которые были рассчитаны при приготовлении на всех линиях.

Оптимальная линия 310,051 (Рис. 86).

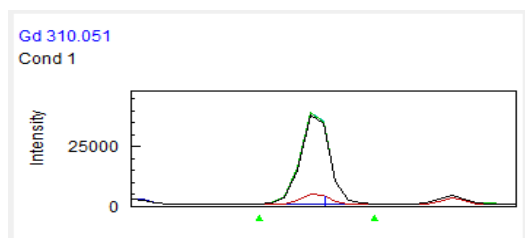


Рис.86: Профиль длины волны аналитической линии 310,051.

Европий 1и 10 мг/л.

Полученные результаты образца сравнения 1мг/л ниже, чем рассчитанная концентрация при приготовлении; 10мг/л – с расчётной концентрацией. Сами результаты сопоставимы, анализируя профили линий, они идентичны по внешнему виду в обоих случаях (Рис. 87).

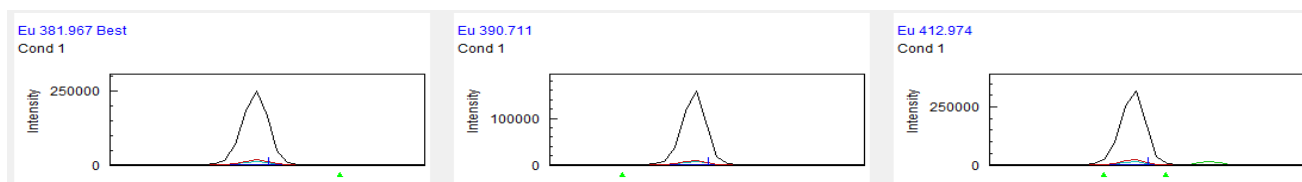


Рис. 87: Профили длин волн аналитических линий 381,957; 390,711 и 412,974.

Оптимальной линией является 381,967.

Самарий 1 и 10 мг/л.

Результаты измерений сопоставимы между собой и теми концентрациями, которые были рассчитаны при приготовлении на всех линиях.

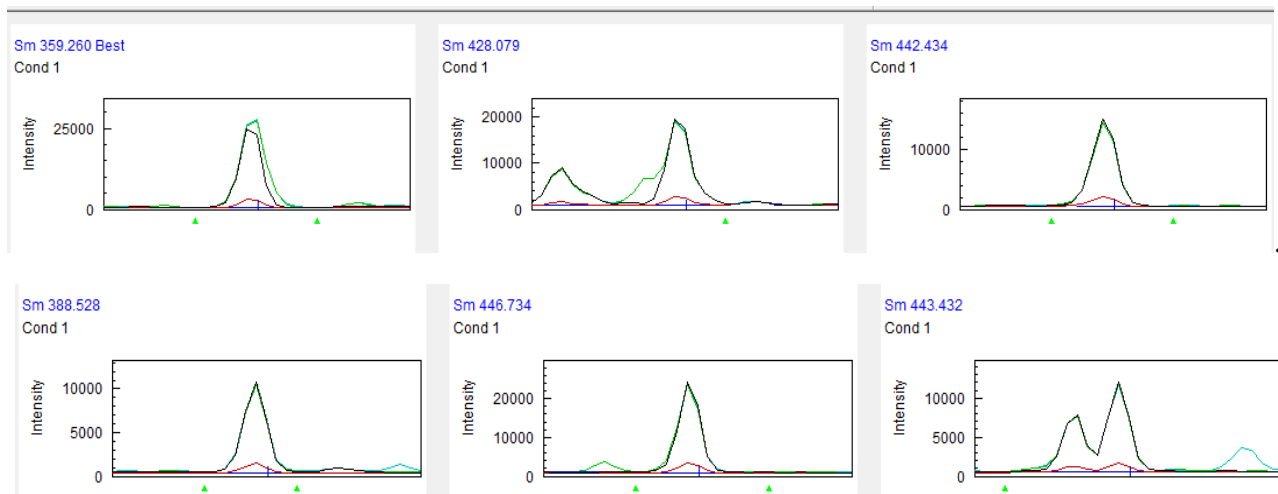


Рис. 88: Профили длин волн аналитических линий 359,250; 388,528; 428,079; 442,434; 443,432 и 446,734

На профиле 428,079 есть сбоку пик, на котором светит Gd, но определению самария он не мешает, т.к. не входит в область интегрирования (Рис. 88).

Оптимальные линии - 359,250; 442,434; 446,734.

Анализ проб с технологической схемы, расчёт концентраций и оценка погрешностей определения содержания РЗЭ в них.

Вычисление среднего арифметического [71]:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

Расчёт среднеквадратичного отклонения:

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \bar{x}^2}{n(n-1)}}$$

Расчёт погрешности с коэффициентом Стьюдента и доверительной вероятностью P=0,95.

$$\Delta x = t_{n-1,P} S_{\bar{x}}$$

Выдаваемый результат:

$$x = \bar{x} \pm \Delta x$$

Таблица 29: Результаты содержания редкоземельных элементов и оценка погрешностей определения содержания РЗЭ в производственных пробах.
(Размерность концентрации – г/л)

	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
TA-1743	36,74 ±0,14	20,32 ±0,07	8,50 ±0,04	3,29 ±0,04	0,35 ±0,05	0,029 ±0,003	0,001 ±0,033	0,020 ±0,006
TA-1831	39,932 ±0,17	22,18 ±0,06	9,53 ±0,06	3,66 ±0,05	0,38 ±0,06	0,015 ±0,004	0,003 ±0,034	0,009 ±0,007
TA-1914	38,19 ±0,15	21,52 ±0,07	9,02 ±0,05	3,40 ±0,04	0,36 ±0,05	0,012 ±0,003	0,003 ±0,033	0,007 ±0,006
TA-1693	47,41 ±0,29	27,19 ±0,11	10,85 ±0,06	4,39 ±0,03	0,79 ±0,02	0,148 ±0,005	2,069 ±0,049	0,066 ±0,008
TA-1709	41,79 ±0,23	23,87 ±0,08	9,82 ±0,06	3,90 ±0,03	0,73 ±0,02	0,134 ±0,004	1,857 ±0,041	0,055 ±0,007
TA-1832	0,0010 ±0,0005	0,018 ±0,007	0,013 ±0,0014	0,046 ±0,019	16,54 ±0,06	0,78 ±0,01	19,55 ±0,03	
TA-1875	0,024 ±0,020	0,006 ±0,008	0,00176 ±0,0015	0,045 ±0,016	17,15 ±0,07	0,72 ±0,01	16,61 ±0,03	
TA-1915	0,0024 ±0,0218	0,010 ±0,001	0,022 ±0,019	0,195 ±0,001	17,03 ±0,08	0,638 ±0,011	14,46 ±0,02	
TA-1932	0,087 ±0,030	0,023 ±0,001	0,081 ±0,012	0,073 ±0,017	12,88 ±0,05	0,526 ±0,012	12,85 ±0,01	

Выводы.

В результате выполнения дипломной работы можно сделать следующие выводы:

1. Разработана методика атомно-эмиссионного спектрального определения содержаний редкоземельных элементов (церия, лантана, празеодима, неодима, самария, европия и иттрия) после экстракционного разделения исходного сырья по линии «неодим | самарий».
2. Проверено и исследовано влияние матричных составов модельных проб на градуировочных зависимостях различных по содержанию определяемых элементов, измеряемых на приборе Shimadzu ICPE-9000.
3. Выбраны оптимальные рабочие линии для исходного раствора на экстракцию, рафината и резэкстракта.

	исходный раствор	рафинат	резэкстракт
Ce	394,275/413,380	394,275	418,660
La	379,082/379,478	379,082/379,478	398,852
Nd	410,946	394,151/410,946	395,115
Pr	417,939/417,942	417,939/440,884	390,844/440,884
Sm	359,26	359,26	359,26
Eu	381,967	381,967	381,967
Gd	310,051	310,051	310,051
Y	371,030	371,030	371,030

4. Проведен анализ проб с технологической схемы, расчёт концентраций и произведена оценка погрешностей определения содержания РЗЭ в них (Таблица 29 (стр. 91)).

5. Сравнение полученных нами значений содержаний редкоземельных элементов по трём зависимостям дало следующие результаты:

- при анализе исходного раствора и рафината требуется построение зависимости, по распределению похожей на данные растворы (в нашем случае – подобие Соликамского карбоната);

- в случае реэкстрактов, мы должны учитывать влияние основных элементов на малые содержания остальных лантаноидов – т.е. построение графика на основе данных элементов.

Список использованной литературы

1. Солодов Н. Редкие металлы – будущее новой техники. // Наука и жизнь. – 1999. - №6.
2. Твердохлебова Т. В. Усова Е. А. Экономическая глобализация и проблемы национальной и международной / Проблемы современной экономики //Евразийский международный научно-аналитический журнал. – 2011. - № 4 (40).
3. Емелина Т., Верещагин Ю. Редкоземельные металлы: применение, проблемы, перспективы/Ориентиры развития//Уральский рынок металлов. – 2007. - №3.
4. Косынкин В.Д.,Трубаков Ю. М.,Сарычев Г.А. Прошлое и будущее редкоземельного производства в России//Евразийское научное объединение
5. В.Д. Косынкин, Ю.М. Трубаков. «Элементы будущего сегодня и завтра», Металлы Евразии №5, с.40-44.
6. Найманбаев Мадали. О возможности создания редкоземельной отрасли в Республике Казахстан.// Промышленность Казахстана. - 2008 г. - №5.
7. Пахомов А.А., Чомчоев А.И. Методы определения долей рентного дохода при освоении Томторского месторождения редкоземельных металлов Республики Саха (Якутия)/Экономика и управление народным хозяйством Арктической зоны РФ //Арктика: экология и экономика. – 2014. - № 4(16).
8. Тим Фолджер. Семнадцать элементов: редкоземельные металлы.// National Geographic. – 2011. - №93.
9. Джумайло А., Скоробогатько Д. "Ростех" поможет решить редкоземельный вопрос/ Анатолий Джумайло, Денис Скоробогатько / /КОММЕРСАНТЪ. – 2014. – 25 апр.
10. Сонгина О.А. Редкие металлы. «Металлургия». – 1964.
11. Гольдинов, А.Л. Комплексная азотнокислая переработка/А.Л.Гольдинов, Б.А.Копылев. – Л.,: Химия,1982. – 207с.
12. Башлыкова Т.В. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса и отходов золотодобычи./ Башлыкова Т. В., Вальков А. В., Петров В.И./ Технологии получения и использования РЗМ.// Цветные металлы. Изд.дом «Руда и Металлы» – 2012. - №3.
13. Локшин Э. П. Извлечение редкоземельных элементов из промпродуктов

и техногенных отходов переработки хибинского апатитового концентрата./ Локшин Э. П., Калинин В. Т., Тареева О.А./Технологии получения и использования РЗМ.// Цветные металлы. Изд.дом «Руда и Металлы» – 2012. - №3.

14. Вершков А.В. Разработка способа извлечения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке апатита: Дис. ... канд. техн. наук : 05.16.03/ Вершков Александр Васильевич ; ИХТРЭМС КНЦ РАН. – Апатиты, 2000. – 143с.

15. Никитинская Т.П. Определение РЗЭ в экстракционной фосфорной кислоте атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой на ООО «БАЛАКОВСКИЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ»/Т.П. Никитинская, Н. Ф. Рулёва, А. А. Литус//Мир серы, N, P и K. - 2012. - выпуск №6.

16. Котов Д. В. Применение масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для определения РЗЭ в фосфорной кислоте. /Д. В. Котов, В. М. Ретивое, В.З. Красильщик, К. К. Булатицкий//Мир серы, N, P и K. – 2012. - выпуск №6.

17. Вальков А. В. Красноуфимский монацит как сырье для производства редкоземельных элементов и удобрений./ Вальков А. В., Сергиевский В. В., Степанов С. И., Чекмарев А. М. /Минерально-сырьевая база РЗМ.// Цветные металлы. Изд.дом «Руда и Металлы» – 2012. - №3

18. Мелептьев Г., Самонов А. Кому и зачем нужен Томтор?// Химия и бизнес -2009. - № 2, 3, 6.

19. Иост, Д. Редкоземельные элементы и их соединения/ Д. Иост, Г. Рэссель, К. Гарнер; по общ. редакцией Д. И. Рябчикова. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1949. – 123 с.

20. Основы жидкостной экстракции /Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В. и др.; Под ред. Г.А. Ягодина. -М.: Химия, 1981. С. 221-226.

21. Song N., Tong S., Liu W., Jia Q., Zhou W., Liao W.. Extraction and separation of rare earths from chloride medium with mixtures of 2-ethylhexylphosphonic acid mono-(2-ethylhexyl) ester and sec-nonylphenoxy acetic acid // J. Chem. Technol. Biotechnol. -2009. –V. 84. –P. 1798-1802.

22. Кузьмин В. И., Калякин С. Н., Лескив М. Н. Исследование условий разделения компонентов органической фазы в системах с ди(2-этилгексирил)-фосфорной кислотой и применение процесса для экстракционного извлечения и

разделения РЗМ // Цветные металлы - 2012: сборник докладов 4-го международного конгресса, -Красноярск, 2012, - С. 163-165.

23. Жихарев Д.А. Экстракция нитратов редкоземельных металлов (III) органическими смесями на основе нафтенowych, высших изомеров α -, α -разветвленных карбоновых кислот и солей триалкилбензиламмония из многокомпонентных водно-солевых растворов: автореф. дис. ... канд. хим. наук : 05.17.02 /Жихарев, Дмитрий Андреевич; СПбГТИ(ТУ). - СПб., 2003. 142 с.

24. Xie F., Zhang T., Dreisinger D., Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions // Minerals Engineering. 2014. V. 56. P. 10–28.

25. Adeltawab A.A., Nii S., Kawaizumi F., Takahashi K. Separation of La and Ce with PC-88A by counter-current mixersettler extraction column//Sep. Purif. Technol. -2002. –V. 26. – P. 265-272.

26. Chunhua Y., Jiangtao J., Chunsheng L. et al. Rare Earth Separation in China. //Tsinghua science and technology. - 2006. -V. 11, N. 2, P. 241-247.

27. Fu N., Tanaka M. Modeling of the equilibria of yttrium (III) and europium(III) solvent extraction from nitric acid with PC-88A // Materials transactions. -2006. -V. 47. No-P. 136-142.

28. Кузьмин В.И., Калякин С.Н., Лескив М.Н. Управление процессами экстракционного извлечения и концентрирования катионов металлов с использованием трехфазной экстракции// Химическая технология. -2012. –No.10. -С. 594-599.

29. Акимова И.Д. Сравнение характеристик фосфоновых и фосфиновых кислот при экстракционном извлечении РЗЭ из азотнокислых растворов / И.Д.Акимова., Е.Ю. Мешков,Г.М. Чумакова, Р.С. Щипанова // Всероссийская конференция по редкоземельным материалам «РЗМ-2013».-Томск- 2013. С.37-38.

30. Луцкий Д. С. Извлечение и разделение лантаноидов гидрометаллургическими методами при комплексной переработке низкоконцентрированного сырья : автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Санкт-Петербург : Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г. В. Плеханова, 2011. — 22 с.

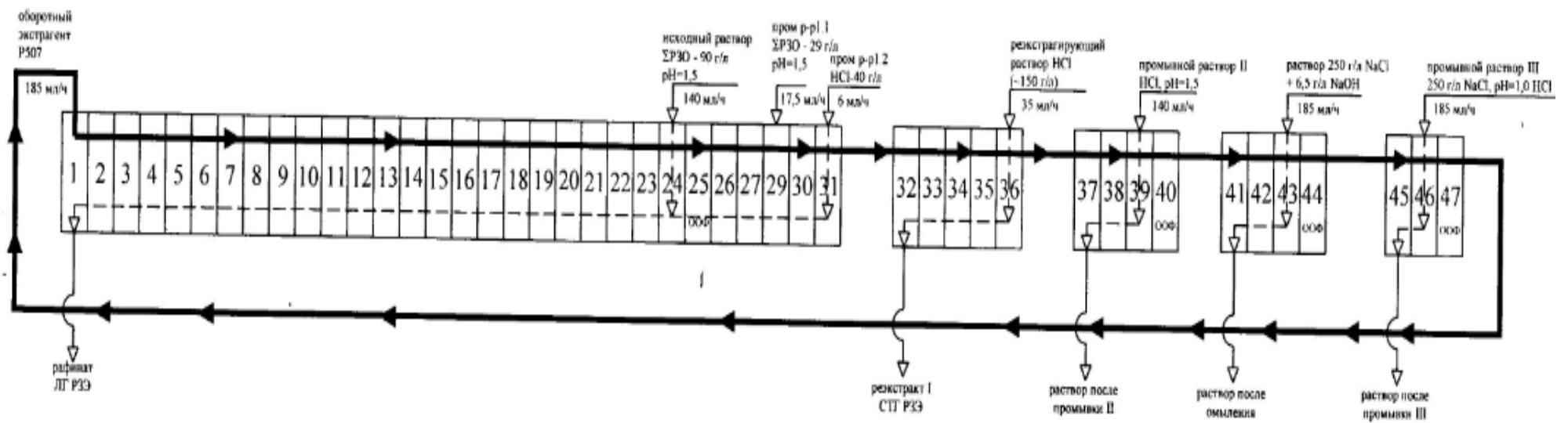
31. Баулин А.А. Экстракционное разделение редкоземельных элементов жидкими мембранами в нестационарных условиях : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 05.17.02/ Баулин Александр Александрович; СПбГТИ(ТУ). - СПб., 2005. - 126 с.
32. Thakur N.V. Separation of rare-earths by solvent extraction // Miner. Process. Extr. Metall. Rev. -2000. -V. 21. –P. 277-306.
33. Зими́на Г.В.. Экстракционные схемы разделения редкоземельных металлов / Г.В. Зими́на, И.И. Николаева, М.В. Таук, М.В.Цыганкова/ Редкие металлы, полупроводники //Цветные металлы. -2015. - выпуск №4.
34. Луцкая В.А. Повышение эффективности разделения редкоземельных металлов в азотнокислых растворах: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.16.02/ Луцкая Вероника Александровна; Горный институт. - СПб.,2013.
35. Рябчиков, Д.И., Вайнштейн Э.Е. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. – М.:Наука,1966. – 329 с.
36. Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир. 2003г.
37. Химическая энциклопедия: в 5 т. - М.: Советская энциклопедия, 1988. - 641с. – 1т.
38. Горбатенко А.А. Ревина Е.И. Инструментальные методы определения редкоземельных элементов (обзор)/Анализ вещества//Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014.Т.80. - №4. С.7-19.
39. Rao T.P., Metilda P., Gladis J.M. Overview of Analytical Methodologies for Sea Water Analysis: Part I – Metals// GRAC Crit. Rev. Anal. Chem. - 2005. Vol. 35. - P. 247-288.
40. Waheed S., Rahman A., Siddique N., Ahmad S. Rare earth and Other Trace Element Content of NRCC HISS-1 Sandy Marine Sediment Reference Material/ Geosatnd. Geoanal. Res. - 2007. Vol.31. - №2.P.133-141.
41. Maind S.D., Kumar S.A., Chattopadhyay N., et al. Analysis of Indian blue ballpoint pen inks tagged with rare-earth thenoyltrifluoroacetates by inductively coupled plasma-mass spectrometry and instrumental neutron activation analysis// Forensic Sci. Int. - 2006. Vol.159. - №1 P.32-42.
42. Павлинский Г.В. Основы физики рентгеновского излучения (учебное пособие)// Иркутск: РИО Иркутского госуниверситета, 1999, с.-168

43. Аналитическая химия. В 3Т. Т1/ под ред. Л. Н. Москвина М.: Изд. Центр «Академия». 2008. 576с.
44. Суворова Л.Ф., Конев А.А., Конева А.А. и др. Методика количественного электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа редкометально- редкоземельных минералов // Аналитика и контроль. - 2006. Т.10. - №2. С.131-136.
45. Цветянский А.Л., Еритенко А.Н. Рентгенофлуоресцентное определение высоких содержаний иттрия в редкоземельных концентратах// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2006.Т.72. - №6. С.25-27.
46. Sitko R., Zawisza B., Czaja M. Fundamental parameters method for determination of rare earth elements in apatites by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry//J. Anal. At. Spectrom. – 2005.Vol.20. - №8. С.741-745.
47. Аналитическая химия. В 3-х Т. Т.1.Методы идентификации и определения веществ: учеб. Для студ. Высш.учеб.заведений / [А.А. Белюстин и др.]; под ред. Л.Н. Москвина. - М.: Издательский дом «Академия». - 2004. - 503с.
48. Karpinska J. Derivative spectrophotometry – recent applications and directions of development//Talanta. – 2004.Vol.64. – P.801-822.
49. Гаджиева С.Р., Гусейнов Ф.Э., Ахундова М.Т. и др. Определение лютеция (III) с 2,3,4-тригидрокси-3'-нитро-4'-сульфоазобензолом в присутствии Тритон Х-114// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010.Т.76. - №2. С.23-25.
50. Гайдук О.В., Панталер Р.П., Бланк А.Б. Фотометрическое определение церия в присутствии Са, Sr и Al// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007.Т.73. - №3. С.15-18.
51. Гайдук О.В., Панталер Р.П., Бланк А.Б. Фотометрическое определение микрограммовых количеств церия (IV) тропеолином 00 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2006.Т.72. - №5. С.12-14.
52. Гудзенко Л.В., Панталер Р.П., Бланк А.Б. Количественная оценка содержания активирующей добавки неодима в сцинтилляционных материалах на основе молибдата свинца спектрофотометрическим методом// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007.Т.73. - №3. С.12-14.

53. Гаджиева С.Р., Гусейнов Ф.Э., Чырагов Ф.М. Фотометрическое определение редкоземельных элементов с 2, 2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо- 5' - азобензолом// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007.Т.73. - №5. С.19-21.
54. Yang T., Qin W. Fluorimetric determination of traces of europium (III) using a new chelator and acetate or phosphate in dimethylsulfoxide as enhancers//Microchim. Acta. – 2006.Vol.157. - №1-2.P.55-61.
55. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Образование ионов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276с.
56. Лебедев А.Т. Заинкин В.Г.Задачи и достижения современной масс-спектрометрии (обзор)/Анализ вещества//Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007.Т.73 -№2 С.21-29.
57. Карандашев В.К., Тютюнник О.А., Кубракова И.В. Определение редкоземельных элементов в геологических объектах методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой// Масс-спектрометрия. – 2011.Т.8. - №4. – С.242-258.
58. Калинина В.Н., Рулева Н. Ф. Обзор аналитических методов контроля РЗЭ при переработке апатита// Мир серы, N, P и K, 2012 г, выпуск №6.
59. Robinson P., Townsend A.T. Yu Z., Munker C. Determination of scandium, yttrium and rare earth elements rock by high resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry//Geostand. Geoanal. Res. – 1999.Vol.23. - №1. – P.31-46.
60. Ясныгина Т.А. Маркова М.Е. и др. , Определение редкоземельных элементов, Y, Zr, Nb, Hf, Ta, Th в стандартных образцах серии ДВ методом масс-спектрометрии с ИСП //Заводская лаб. Диагностика материалов. - 2015. Т.81. - №2. С. 10-20.
61. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. - М.: Мир, 1976. - 358с.
62. Дробышев А.И. Основы атомного спектрального анализа: Учеб. пособие. - СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та. – 2005. - 200 с.
63. Кельнер Р. Аналитическая химия, т. 2, Р. Кельнер, Ж. - М. Мерме, М. Отто, Г. М. Видмер. - изд. «Мир», Москва, 2004. - 728 с.

64. А.А. Ганеев, С.Е. Погарев, А. Пупышев, С.Е. Шолупов. Атомно-абсорбционный анализ, СПб, 2001. 189 с.
65. Biju V.M., Rao T.P. FAAS determination of selected rare earth elements coupled with multielement solid phase extractive preconcentration// Chem. Anal. – 2005, Vol.50. - №5 – P.935-944.
66. Шеина Т.В., Беликов К.Н., Брылёва Е.Ю., Гребенюк Н.Н. Определение основных компонентов в монокристаллах оксидных соединений на основе Li, В, Sr, La, Gd методами атомной спектроскопии//Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011.Т.77 -№11 С.11-16.
67. Спектральный анализ чистых веществ/ под ред. Х.И. Зильберштейна. - СПб: Химия, 1994. - 336с.
68. Zhang Y., Deng L.B., Ye W.H. Does the long-term application of calcium superphosphate lead to an increase of the soil rare earth element contents?//J. Environ. Sci. (China). - 2006, Vol.18. - -№1. P.130-134.
69. Gasquez J.A., DeLima E., Olsina R.A. et al. A fast method for apatite selective leaching from granitic rocks followed through rare earth elements and phosphorus determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry// Talanta/ - 2005. Vol.67. - -№4. P.824-824.
70. Никитинская Т.П. Определение РЗЭ в экстракционной фосфорной кислоте атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой на ООО «Балаковские минеральные удобрения»/Т.П. Никитинская, Н. Ф. Рулёва, А. А. Литус//Мир серы, N, P и K. -2012. - выпуск №6.
71. Зароченцева Е.П. Математическая обработка результатов эксперимента. Методическое пособие для лабораторного физического практикума. /Е.П.Зароченцева, И.С.Бобкова, Н.А.Малешина. Под ред. В.И.Короткова. – СПб.:ВВМ,2009. – 52с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Технологическая схема процесса.



ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Результаты измерений по градуировочной зависимости № 1.

	Ce 380.153	Ce 393.109	Ce 394.275	Ce 401.239	Ce 404.076	Ce 407.571	Ce 407.585	Ce 413.380	Ce 413.765	Ce 418.660	Ce 429.668	Ce 446.021
Gd+Sm 10	0,963	1,399	0,882	1,419	1,991	3,729	3,700	0,759	0,548	0,727	-0,164	0,696
Gd+Sm 20	0,833	0,879	0,596	0,889	5,591	6,299	6,230	0,368	-0,009	0,345	-1,328	0,257
St 1 Кц-2	1,151	1,183	1,153	1,280	1,282	1,151	1,153	1,161	1,166	1,147	1,171	1,166
St 2 Кц-2	9,871	10,793	9,883	10,840	9,982	9,871	9,873	9,891	9,896	9,867	9,901	9,886
St 3 Кц-2	31,891	32,583	31,913	33,900	30,052	30,881	30,883	32,111	32,116	30,877	32,121	31,916
St1-0.2	0,222	0,311	0,234	0,471	0,467	0,274	0,270	0,225	0,205	0,213	0,200	0,222
St2-1	1,048	1,465	1,058	2,269	1,604	1,272	1,253	1,022	0,924	0,954	0,879	0,994
St3-5	5,158	7,205	5,188	10,829	7,914	6,252	6,143	5,002	4,504	4,684	4,319	4,884
Sm 1	0,086	0,095	0,081	0,078	0,230	0,400	0,396	0,079	0,075	0,077	0,136	0,070
Eu 1	-0,002	0,080	0,018	0,003	0,099	0,011	0,010	0,003	0,003	0,006	0,012	0,002
Y 1	-0,007	-0,003	0,002	0,052	0,128	0,002	0,001	0,002	-0,003	0,002	0,003	0,001
Ce 1	1,156	1,129	1,162	0,808	0,981	1,169	1,170	1,181	1,210	1,164	1,202	1,181
Ce 10	9,846	9,779	9,872	6,818	8,345	9,869	9,870	9,891	10,820	9,864	10,832	9,901
La 1	-0,014	-0,019	-0,001	0,000	0,191	-0,002	-0,001	0,000	-0,002	0,001	0,007	-0,001
La 10	0,030	-0,127	0,110	0,070	1,405	0,078	0,091	0,096	0,064	0,087	-0,025	0,092
Nd 1	-0,029	0,067	0,022	1,228	1,305	0,001	0,004	-0,001	-0,005	-0,012	0,000	0,009
Nd 10	0,464	2,889	0,472	15,798	7,895	0,277	0,270	0,185	0,144	0,017	0,035	0,307
Pr 1	-0,014	-0,051	0,017	0,033	0,531	0,001	-0,012	0,033	-0,039	0,008	0,015	0,004
Pr 10	0,154	0,110	0,185	0,122	1,225	-0,006	-0,187	0,368	-0,600	0,028	-0,056	-0,016
TA-1743	36,690	35,672	36,613	38,199	34,151	36,304	36,204	36,813	37,111	36,105	37,723	36,718
TA-1831	39,790	39,172	39,513	41,699	37,451	39,404	39,404	40,013	40,411	38,905	41,123	39,818
TA-1914	38,090	37,372	37,913	39,799	35,651	37,604	37,604	38,313	38,611	37,405	39,223	38,218
TA-1693	46,390	47,172	46,213	48,299	43,051	46,004	46,004	48,613	49,011	45,605	49,723	48,518
TA-1709	40,990	41,772	40,913	42,599	37,551	40,604	40,604	43,213	43,411	40,405	41,923	43,218

ПРИЛОЖЕНИЕ Б (продолжение). Результаты измерений по градуировочной зависимости № 1.

	Eu 272.778	Eu 281.395	Eu 372.494	Eu 381.967	Eu 390.711	Eu 393.050	Eu 397.199	Eu 412.970	Eu 412.974	Eu 420.505	Eu 443.553
Gd+Sm 10	0,541	0,583	0,481	0,558	0,139	0,600	0,324	0,535	0,522	0,598	0,451
Gd+Sm 20	0,661	0,757	0,666	0,654	0,163	0,716	0,408	0,623	0,599	0,761	0,546
St 1 Kц-2	0,000	0,002	0,008	0,001	0,008	-0,002	0,009	0,001	0,001	0,001	0,004
St 2 Kц-2	0,000	0,006	0,068	0,007	0,075	-0,018	0,079	0,005	0,005	0,007	0,034
St 3 Kц-2	-0,002	0,017	0,204	0,018	0,219	-0,058	0,238	0,012	0,012	0,019	0,101
St1-0.2	0,201	0,197	0,138	0,194	0,112	0,224	0,110	0,196	0,196	0,192	0,165
St2-1	1,088	1,030	0,737	1,019	0,586	1,178	0,577	1,029	1,029	1,009	0,876
St3-5	1,048	5,180	3,649	5,069	2,919	5,938	2,879	5,159	5,159	5,039	4,329
Sm 1	0,000	0,002	0,013	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001
Eu 1	0,636	0,607	0,419	0,781	0,349	0,776	0,339	0,791	0,791	0,763	0,517
Y 1	0,054	0,052	0,035	0,051	0,029	0,054	0,027	0,051	0,051	0,050	0,043
Ce 1	0,042	0,042	0,030	0,041	0,032	0,041	0,030	0,042	0,042	0,042	0,036
Ce 10	-0,004	0,007	0,001	0,000	0,077	-0,001	0,069	0,002	0,002	0,013	0,011
La 1	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
La 10	-0,004	0,001	0,086	0,001	0,001	0,009	0,002	0,001	0,001	-0,001	0,058
Nd 1	-0,005	0,004	0,006	0,002	-0,002	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001
Nd 10	-0,001	0,011	0,076	0,021	-0,023	0,016	0,008	0,014	0,014	0,008	-0,005
Pr 1	-0,001	0,003	0,002	0,000	0,001	0,001	0,003	-0,001	-0,001	0,000	0,001
Pr 10	-0,016	0,005	0,020	0,000	0,006	0,014	0,047	-0,008	-0,008	0,000	0,001
TA-1743	0,018	0,031	0,231	0,034	0,245	-0,044	0,258	0,029	0,029	0,035	0,127
TA-1831	-0,004	0,021	0,243	0,020	0,258	-0,068	0,274	0,014	0,014	0,022	0,125
TA-1914	-0,001	0,017	0,230	0,017	0,244	-0,068	0,259	0,011	0,011	0,019	0,119
TA-1693	0,133	0,164	0,381	0,147	0,378	0,066	0,398	0,141	0,141	0,160	0,253
TA-1709	0,125	0,143	0,340	0,134	0,337	0,062	0,352	0,129	0,129	0,145	0,223

ПРИЛОЖЕНИЕ Б (продолжение). Результаты измерений по градуировочной зависимости № 1.

	Gd 301.014	Gd 303.285	Gd 303.406	Gd 308.200	Gd 310.051	Gd 335.047	Gd 335.863	Gd 336.223	Gd 342.247	Gd 343.999	Gd 354.579	Gd 354.937	Gd 358.496	Gd 364.620	Gd 376.841
Gd+Sm 10	13,048	10,088	12,071	13,008	12,041	11,007	9,267	16,003	0,349	6,339	2,249	9,078	11,038	4,967	9,640
Gd+Sm 20	26,058	21,048	25,001	25,078	24,031	21,077	18,017	31,593	0,668	12,049	4,409	17,088	22,048	9,777	18,090
St 1 Кц-2	-0,002	0,005	0,000	0,015	0,002	0,006	0,005	-0,001	0,009	0,010	0,016	0,007	0,003	0,009	0,004
St 2 Кц-2	-0,017	0,018	-0,005	-0,016	0,000	0,021	0,040	-0,002	0,072	0,091	0,140	0,047	0,011	0,037	0,043
St 3 Кц-2	-0,057	0,051	-0,013	-0,077	-0,002	0,057	0,115	-0,001	0,214	0,272	0,423	0,142	0,029	0,100	0,127
St1-0.2	0,249	0,204	0,236	0,277	0,229	0,210	0,174	0,224	0,132	0,120	0,045	0,174	0,219	0,198	0,180
St2-1	1,298	1,060	1,230	1,304	1,191	1,080	0,932	1,179	0,690	0,628	0,231	0,910	1,140	1,033	0,939
St3-5	6,458	5,240	6,080	6,434	5,841	5,270	4,668	5,759	3,359	3,081	1,129	4,449	5,610	5,083	4,590
Sm 1	0,007	0,012	0,008	0,040	0,009	0,005	-0,005	0,002	0,004	-0,002	0,004	-0,001	0,002	-0,007	-0,012
Eu 1	0,000	-0,001	0,005	0,032	0,002	0,005	0,000	-0,002	0,000	-0,001	0,000	0,000	-0,001	0,001	-0,001
Y 1	0,001	0,000	0,003	0,033	0,001	0,003	-0,003	0,006	0,001	0,000	0,001	0,013	0,006	-0,001	0,001
Ce 1	0,001	0,009	0,005	0,031	0,005	0,005	0,003	0,001	0,009	0,008	0,016	0,005	0,001	0,001	0,004
Ce 10	-0,023	0,042	-0,001	-0,044	0,001	0,009	0,026	-0,002	0,068	0,065	0,139	0,030	-0,002	-0,001	0,029
La 1	0,000	0,000	0,005	0,038	0,002	0,002	-0,003	-0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,002	-0,001	0,000
La 10	-0,001	0,001	0,001	0,051	0,000	-0,002	-0,008	-0,008	0,003	0,016	0,001	0,002	-0,001	-0,001	0,002
Nd 1	0,002	-0,001	0,001	0,048	0,000	0,006	-0,001	-0,003	0,000	0,001	0,000	0,003	0,004	-0,002	-0,003
Nd 10	0,030	0,001	-0,009	0,066	-0,010	0,043	0,034	-0,015	0,001	0,015	-0,001	0,049	0,058	-0,027	0,005
Pr 1	-0,001	0,001	0,002	0,067	0,004	0,003	-0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,003	0,023	0,002
Pr 10	-0,002	0,025	0,001	0,356	0,020	0,016	0,019	0,029	0,003	0,009	0,005	0,010	0,059	0,305	0,051
TA-1743	-0,042	0,062	-0,007	-0,074	0,011	0,077	0,121	0,011	0,536	0,304	0,459	0,161	0,051	0,093	0,148
TA-1831	-0,065	0,054	-0,034	-0,096	-0,004	0,070	0,117	-0,003	0,589	0,328	0,501	0,165	0,046	0,091	0,148
TA-1914	-0,067	0,046	-0,030	-0,089	-0,008	0,062	0,111	-0,004	0,561	0,307	0,475	0,157	0,035	0,075	0,139
TA-1693	2,160	1,869	2,079	2,125	2,051	1,930	1,739	2,007	0,757	1,459	0,972	1,727	1,949	1,844	1,779
TA-1709	1,930	1,669	1,869	1,905	1,841	1,740	1,549	1,787	0,668	1,289	0,856	1,537	1,739	1,664	1,589

ПРИЛОЖЕНИЕ Б (продолжение). Результаты измерений по градуировочной зависимости № 1.

	La 338.091	La 375.908	La 379.082	La 379.478	La 384.901	La 387.163	La 392.922	La 398.852	La 399.575	La 403.169	La 404.291	La 407.734	La 408.672	La 412.323	La 442.990
Gd+Sm 10	0,595	1,531	0,561	0,581	0,685	0,976	0,623	0,605	0,594	0,628	1,666	0,567	0,576	0,555	0,526
Gd+Sm 20	0,008	1,861	-0,083	-0,043	0,184	0,752	0,027	0,010	-0,034	0,048	2,116	-0,030	-0,041	-0,035	-0,105
St 1 Кц-2	0,603	0,595	0,607	0,608	0,599	0,597	0,613	0,604	0,609	0,605	0,600	0,600	0,599	0,592	0,589
St 2 Кц-2	5,760	5,654	5,821	5,800	5,748	5,707	5,839	5,779	5,830	5,712	5,719	5,717	5,708	5,671	5,763
St 3 Кц-2	16,980	16,954	16,991	16,980	16,978	16,967	16,999	16,989	17,000	16,962	16,969	16,967	16,978	16,961	16,953
St1-0.2	0,203	0,222	0,203	0,206	0,203	0,210	0,219	0,204	0,209	0,221	0,223	0,217	0,204	0,186	0,196
St2-1	0,989	1,084	1,000	1,009	0,997	1,027	1,069	0,998	1,029	1,072	1,078	1,066	0,987	0,948	0,942
St3-5	4,809	5,334	4,870	4,919	4,877	4,997	5,239	4,888	5,029	5,272	5,258	5,236	4,827	4,668	4,712
Sm 1	0,031	0,081	0,029	0,033	0,041	0,062	0,034	0,034	0,034	0,032	0,143	0,031	0,032	0,019	0,030
Eu 1	0,002	0,002	0,001	0,003	-0,003	0,002	0,002	0,003	0,002	0,003	0,005	0,000	0,003	-0,011	0,004
Y 1	0,000	0,001	-0,002	0,000	0,001	-0,001	0,002	0,000	0,000	0,003	0,001	0,074	0,000	-0,011	0,001
Ce 1	0,070	0,072	0,071	0,077	0,075	0,071	0,076	0,071	0,070	0,073	0,072	0,098	0,068	0,083	0,084
Ce 10	0,055	0,078	0,061	0,124	0,105	0,073	0,103	0,055	0,045	0,112	0,055	0,320	0,045	0,327	0,202
La 1	0,002	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	-0,011	0,001
La 10	10,018	9,982	10,949	10,017	10,027	10,026	10,009	10,038	10,949	9,900	10,016	9,966	10,026	9,955	9,981
Nd 1	0,013	0,044	0,008	0,014	0,002	0,012	0,040	0,014	0,010	0,099	0,016	0,013	0,014	-0,004	0,011
Nd 10	0,059	0,480	0,010	0,084	-0,072	0,064	0,388	0,094	0,035	1,190	0,102	0,093	0,083	0,049	0,038
Pr 1	0,002	0,003	0,001	0,005	0,014	-0,002	0,048	-0,002	0,020	0,031	-0,004	0,003	-0,005	-0,011	-0,010
Pr 10	0,012	0,030	-0,001	0,056	0,164	-0,031	0,575	-0,044	0,248	0,376	-0,077	0,035	-0,074	-0,003	-0,143
TA-1743	20,030	19,994	20,962	20,950	20,038	20,018	20,960	20,950	20,960	20,002	20,019	20,017	20,028	19,998	19,952
TA-1831	22,010	21,964	22,952	22,040	22,018	21,998	22,950	22,030	22,950	21,982	21,979	21,997	22,008	21,968	21,942
TA-1914	21,950	21,004	21,982	21,970	21,948	21,038	21,980	21,960	21,980	21,012	21,029	21,027	21,948	21,008	20,972
TA-1693	27,030	26,024	27,972	27,960	27,948	27,018	27,970	27,950	27,980	26,022	27,019	27,007	27,028	26,988	26,012
TA-1709	24,010	23,004	24,042	24,030	24,018	24,008	24,040	24,030	24,950	23,002	23,999	23,997	24,008	23,968	22,992

ПРИЛОЖЕНИЕ Б (продолжение). Результаты измерений по градуировочной зависимости № 1.

	Nd 380.536	Nd 384.852	Nd 385.175	Nd 386.341	Nd 394.151	Nd 395.115	Nd 396.311	Nd 401.225	Nd 404.080	Nd 406.109	Nd 410.946	Nd 415.608	Nd 417.732	Nd 424.737	Nd 430.358	Nd 445.1
id+Sm 10	2,150	-0,623	1,690	0,646	0,567	0,683	4,056	0,307	0,429	0,655	1,311	0,941	0,615	1,267	0,430	0,40
id+Sm 20	3,580	-1,687	2,490	0,518	0,316	0,521	7,266	0,186	1,209	0,634	1,861	1,130	0,462	1,827	0,172	0,01
St 1 Kц-2	0,330	0,285	0,347	0,336	0,337	0,334	0,323	0,278	0,279	0,295	0,328	0,330	0,329	0,335	0,322	0,33
St 2 Kц-2	2,832	2,484	2,917	2,852	2,854	2,871	2,789	2,441	2,198	2,556	2,810	2,801	2,758	2,799	2,768	2,82
St 3 Kц-2	8,472	7,544	8,837	8,452	8,564	8,571	8,329	7,411	6,668	7,766	8,320	8,291	8,288	8,409	8,208	8,47
St1-0.2	0,236	0,092	0,280	0,207	0,217	0,219	0,257	0,104	0,101	0,168	0,219	0,213	0,511	0,211	0,200	0,21
St2-1	1,164	0,452	1,380	1,028	1,063	1,090	1,326	0,501	0,358	0,837	1,090	1,050	2,582	1,084	0,999	1,05
St3-5	5,854	2,233	6,900	5,178	5,353	5,500	6,666	2,462	1,776	4,136	5,490	5,280	12,032	5,504	4,979	5,27
Sm 1	0,009	-0,087	0,163	0,037	0,007	0,022	0,391	0,016	0,051	0,026	0,099	0,062	0,018	0,088	0,013	-0,00
Eu 1	-0,003	0,004	0,013	-0,016	0,041	0,008	0,014	0,003	0,020	0,003	0,014	0,014	0,023	-0,018	0,011	0,01
Y 1	0,028	0,010	0,033	0,028	0,036	0,024	0,031	0,011	0,026	0,020	0,034	0,033	1,186	0,021	0,029	0,03
Ce 1	0,032	0,192	0,048	0,036	0,026	0,015	0,050	0,176	0,215	0,017	0,042	0,048	0,053	0,050	0,051	0,04
Ce 10	0,048	1,683	0,116	0,066	-0,051	-0,088	0,133	1,491	1,835	-0,110	0,080	0,109	-0,077	0,207	0,220	0,01
La 1	-0,001	-0,002	0,005	0,001	-0,001	-0,005	-0,009	0,000	0,039	-0,001	0,001	0,004	-0,001	-0,002	-0,003	0,00
La 10	-0,002	-0,406	-0,081	0,004	0,011	0,039	0,105	0,016	0,294	1,716	0,003	0,019	0,059	0,006	-0,008	0,00
Nd 1	0,749	0,291	0,720	0,764	0,787	0,790	0,646	0,268	0,275	0,492	0,746	0,738	0,773	0,640	0,685	0,78
Nd 10	9,673	3,813	9,266	9,769	9,971	9,978	8,556	3,451	1,695	6,286	9,492	9,390	9,946	8,287	8,819	9,95
Pr 1	0,034	-0,005	0,125	0,020	0,035	0,003	0,038	0,006	0,111	0,017	0,018	0,023	0,017	0,135	0,049	0,03
Pr 10	0,280	-0,111	1,466	0,091	0,315	0,004	0,553	0,012	0,264	0,118	0,056	0,092	0,026	1,697	0,464	0,16
ТА-1743	8,624	8,425	8,753	8,710	8,701	8,672	8,331	8,352	7,494	8,755	8,552	8,580	8,423	8,478	8,531	8,63
ТА-1831	9,734	9,275	9,943	9,830	9,831	9,832	9,371	9,122	8,224	9,595	9,652	9,670	9,523	9,538	9,611	9,74
ТА-1914	9,184	8,795	9,353	9,260	9,281	9,272	8,871	8,722	7,834	9,225	9,112	9,120	8,973	9,008	9,061	9,21
ТА-1693	11,034	10,965	11,033	11,020	11,011	11,012	10,991	10,012	9,484	10,995	11,002	11,000	10,993	10,988	10,991	11,00
ТА-1709	9,994	9,805	9,993	9,980	9,981	9,982	9,961	9,352	8,294	9,965	9,972	9,970	9,953	9,958	9,961	9,97

ПРИЛОЖЕНИЕ Б (продолжение). Результаты измерений по градуировочной зависимости № 1.

	Pr 390.844	Pr 400.871	Pr 406.282	Pr 411.848	Pr 414.311	Pr 414.314	Pr 417.939	Pr 417.942	Pr 418.952	Pr 422.298	Pr 422.533	Pr 440.884
Gd+Sm 10	0,193	0,739	0,390	12,971	0,633	0,454	0,455	0,452	0,316	0,085	3,657	0,281
Gd+Sm 20	0,196	1,144	0,457	24,041	0,587	0,508	0,538	0,530	0,304	0,063	6,737	0,263
St 1 Кц-2	0,120	0,145	0,134	0,201	0,222	0,222	0,156	0,156	0,152	0,105	0,157	0,140
St 2 Кц-2	1,062	1,202	1,132	1,456	1,583	1,583	1,273	1,273	1,227	0,939	1,269	1,173
St 3 Кц-2	3,132	3,622	3,422	4,336	4,813	4,813	3,803	3,803	3,647	2,841	3,839	3,513
St1-0.2	0,068	0,143	0,080	0,518	0,324	0,324	0,163	0,163	0,152	0,023	0,231	0,122
St2-1	0,338	0,724	0,401	2,696	1,675	1,675	0,824	0,824	0,735	0,108	1,191	0,606
St3-5	1,671	3,633	2,010	13,046	8,295	8,295	4,132	4,132	3,655	0,535	5,881	3,044
Sm 1	0,006	0,037	-0,007	1,301	-0,018	0,007	0,011	0,010	0,010	0,008	0,357	0,009
Eu 1	0,000	0,007	0,005	0,037	0,006	0,006	0,006	0,006	0,017	0,001	0,011	0,004
Y 1	0,002	0,012	0,007	0,028	0,021	0,021	0,011	0,011	0,018	0,001	0,013	0,009
Ce 1	0,076	0,033	0,063	-0,005	0,021	0,021	0,025	0,025	0,059	0,102	0,026	0,049
Ce 10	0,657	0,185	0,505	-0,591	0,047	0,047	0,113	0,113	0,343	0,917	0,015	0,353
La 1	-0,001	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000	-0,001	-0,001	0,010	0,000	-0,002	0,001
La 10	0,012	-0,004	0,010	-0,712	-0,089	-0,240	0,007	0,007	0,023	0,005	-0,001	0,010
Nd 1	-0,008	0,047	-0,002	-0,009	0,014	0,017	0,029	0,029	0,009	0,003	-0,010	0,002
Nd 10	-0,084	0,599	-0,016	0,069	0,202	0,206	0,379	0,382	0,001	0,058	-0,063	0,020
Pr 1	0,217	0,459	0,409	1,221	0,703	0,802	0,577	0,557	0,485	0,015	0,674	0,437
Pr 10	2,961	5,954	5,560	16,041	9,520	10,069	7,541	7,281	6,303	0,185	9,598	5,752
TA-1743	3,171	3,331	3,300	2,753	3,534	3,534	3,382	3,383	3,306	3,251	3,227	3,281
TA-1831	3,501	3,691	3,690	3,093	4,024	4,024	3,762	3,763	3,656	3,541	3,597	3,621
TA-1914	3,311	3,451	3,450	2,753	3,614	3,614	3,512	3,503	3,426	3,391	3,337	3,401
TA-1693	4,171	4,401	4,170	4,523	4,664	4,664	4,432	4,443	4,306	4,131	4,477	4,301
TA-1709	3,681	3,901	3,900	4,063	4,064	4,064	3,932	3,933	3,836	3,641	3,967	3,801

ПРИЛОЖЕНИЕ Б (продолжение). Результаты измерений по градуировочной зависимости № 1.

	Sm 330.637	Sm 356.826	Sm 359.260	Sm 360.949	Sm 363.427	Sm 367.082	Sm 373.126	Sm 388.528	Sm 428.079	Sm 442.434	Sm 443.432	Sm 446.734
Gd+Sm 10	8,545	4,513	8,080	0,245	4,324	2,603	4,576	12,001	-20,852	5,014	9,192	0,621
Gd+Sm 20	16,055	8,713	15,060	0,453	8,354	5,003	8,806	0,071	-40,352	9,704	17,072	1,177
St 1 Кц-2	0,011	0,013	0,016	0,020	0,016	-0,064	0,020	0,015	0,018	0,017	0,014	0,019
St 2 Кц-2	0,118	0,152	0,145	0,184	0,175	-0,049	0,173	0,126	0,164	0,149	0,120	0,175
St 3 Кц-2	0,349	0,456	0,430	0,556	0,522	0,014	0,525	0,384	0,500	0,440	0,354	0,529
St1-0.2	0,158	0,076	0,151	0,009	0,080	0,158	0,091	0,254	0,049	0,096	0,165	0,014
St2-1	0,827	0,438	0,796	0,044	0,453	1,508	0,488	1,335	0,265	0,495	0,875	0,073
St3-5	4,144	2,222	3,920	0,213	2,295	8,058	2,435	6,725	1,345	2,466	4,393	0,358
Sm 1	0,908	0,472	0,687	0,027	0,452	0,451	0,554	1,281	-2,202	0,536	0,986	0,067
Eu 1	0,024	0,005	0,016	0,001	0,004	0,001	0,016	0,080	0,008	0,012	0,015	0,001
Y 1	0,007	-0,003	0,004	0,000	-0,003	0,001	0,006	0,012	0,002	0,005	0,009	0,000
Ce 1	0,032	0,018	0,023	0,019	0,007	0,001	0,017	0,027	0,022	0,026	0,034	0,020
Ce 10	0,018	0,078	0,002	0,162	-0,006	0,005	-0,011	-0,146	0,087	0,084	0,014	0,162
La 1	0,002	-0,006	-0,001	0,000	-0,006	0,001	-0,001	-0,001	-0,001	0,000	-0,001	-0,001
La 10	-0,024	-0,007	-0,002	-0,003	-0,005	0,001	0,043	-0,008	0,035	-0,015	-0,025	0,009
Nd 1	0,004	-0,004	0,017	0,006	0,024	0,002	0,027	-0,011	0,003	0,001	0,001	0,000
Nd 10	0,044	0,055	0,239	0,075	0,415	-0,001	0,365	-0,081	0,052	0,015	0,024	0,009
Pr 1	0,006	-0,006	0,000	0,000	-0,006	0,001	0,001	0,083	0,001	0,004	0,001	-0,001
Pr 10	0,061	-0,009	0,004	-0,002	-0,006	0,001	0,019	1,131	0,025	0,061	0,023	-0,008
TA-1743	0,056	0,323	0,205	0,584	0,371	0,313	0,361	-0,140	0,377	0,287	0,045	0,551
TA-1831	0,054	0,347	0,218	0,645	0,414	0,348	0,404	-0,161	0,409	0,304	0,030	0,605
TA-1914	0,047	0,332	0,208	0,611	0,387	0,320	0,374	-0,155	0,386	0,290	0,028	0,574
TA-1693	0,728	0,753	1,009	0,782	0,809	0,452	0,785	0,745	0,561	0,757	0,757	0,771
TA-1709	0,692	0,688	0,921	0,688	0,736	0,421	0,718	0,741	0,507	0,698	0,730	0,683

ПРИЛОЖЕНИЕ Б (продолжение). Результаты измерений по градуировочной зависимости № 1.

	Y 224.306	Y 242.220	Y 320.332	Y 324.228	Y 332.788	Y 354.901	Y 360.073	Y 360.192	Y 361.105	Y 363.312	Y 371.030	Y 377.433	Y 378.870	Y 437.494
Gd+Sm 10	-0,002	0,004	-0,011	0,026	0,139	-0,008	0,037	0,112	0,080	-0,012	-0,021	0,127	0,013	0,091
Gd+Sm 20	-0,009	0,000	-0,014	0,047	0,266	-0,025	0,063	0,216	0,149	-0,029	-0,047	0,248	0,011	0,166
St 1 Кц-2	0,000	0,002	0,001	0,002	0,004	0,007	0,004	0,003	0,005	-0,001	-0,001	0,001	0,011	0,005
St 2 Кц-2	-0,001	0,011	-0,010	0,005	0,029	0,053	0,020	0,019	0,035	-0,007	-0,017	-0,002	0,096	0,032
St 3 Кц-2	-0,001	0,037	-0,031	0,014	0,086	0,159	0,060	0,053	0,105	-0,019	-0,053	-0,006	0,288	0,096
St1-0.2	0,293	0,277	0,316	0,290	0,252	0,209	0,267	0,272	0,247	0,305	0,323	0,300	0,132	0,256
St2-1	1,501	1,431	1,630	1,471	1,272	1,080	1,351	1,381	1,242	1,561	1,629	1,520	0,670	1,301
St3-5	7,421	7,031	7,960	7,291	6,282	5,270	6,681	6,851	6,232	7,611	7,989	7,450	3,359	6,421
Sm 1	0,000	0,000	-0,005	0,001	0,014	0,000	0,002	0,006	0,002	-0,003	-0,002	0,008	0,001	0,009
Eu 1	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,000	0,002	0,001	0,002	0,002
Y 1	1,140	1,090	1,250	1,280	1,092	0,829	1,171	1,071	1,081	1,200	1,330	1,310	0,474	1,121
Ce 1	0,030	0,030	0,030	0,030	0,029	0,028	0,030	0,030	0,029	0,031	0,031	0,031	0,024	0,027
Ce 10	0,002	0,011	-0,018	0,007	0,029	0,049	0,023	0,017	0,026	0,004	-0,001	0,003	0,113	0,003
La 1	0,001	-0,001	-0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
La 10	0,001	0,005	-0,002	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,014	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Nd 1	0,000	0,000	0,003	0,000	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	-0,001	0,000	0,000	0,000	0,008
Nd 10	-0,001	-0,002	0,040	0,001	0,016	0,017	0,014	0,009	0,009	-0,008	-0,006	-0,001	0,005	0,107
Pr 1	0,000	0,002	-0,001	0,000	0,001	0,000	0,002	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Pr 10	0,002	0,007	-0,004	-0,002	0,000	0,001	0,018	0,008	0,005	0,003	0,002	-0,003	-0,004	0,000
TA-1743	0,011	0,046	0,041	0,028	0,093	0,177	0,091	0,063	0,121	0,012	-0,001	0,004	0,342	0,104
TA-1831	0,001	0,037	0,032	0,016	0,091	0,187	0,088	0,057	0,121	0,000	-0,016	-0,010	0,370	0,105
TA-1914	-0,002	0,034	0,030	0,015	0,086	0,178	0,084	0,053	0,116	0,000	-0,015	-0,010	0,351	0,099
TA-1693	0,060	0,095	0,094	0,074	0,161	0,258	0,154	0,124	0,196	0,047	0,037	0,054	0,465	0,173
TA-1709	0,046	0,087	0,070	0,064	0,139	0,225	0,133	0,112	0,169	0,042	0,030	0,047	0,407	0,150

ПРИЛОЖЕНИЕ В. Результаты измерений по градуировочной зависимости № 2.

Ce	380.153	393.109	394.275	401.239	404.076	407.571	407.585	413.380	413.765	418.660	429.668	446.021
Gd+Sm 10	1,016	0,714	0,791	0,581	1,107	3,332	3,322	0,678	0,566	0,689	0,714	0,646
Gd+Sm 20	1,100	0,364	0,585	0,384	3,217	5,642	5,632	0,377	0,102	0,391	0,580	0,301
Gd 1	0,059	-0,046	0,031	0,005	0,418	-0,221	0,028	0,021	-0,012	0,030	-0,056	0,025
Sm 1	0,007	0,090	0,008	0,005	0,081	0,239	0,309	0,005	-0,002	0,009	0,060	0,004
Eu 1	0,010	-0,211	-0,043	0,001	0,049	-0,020	0,008	-0,001	0,007	0,010	0,003	0,008
Y 1	0,045	-0,016	0,044	0,023	0,038	0,038	0,040	0,047	0,051	0,052	0,051	0,049
Ce 1	0,962	0,874	1,064	0,218	0,509	0,846	0,834	1,068	1,202	1,088	1,072	1,075
Ce 10	9,648	8,673	10,714	2,118	4,929	8,421	8,312	10,818	12,122	10,818	10,912	10,815
La 1	0,000	-0,006	0,001	0,000	0,086	0,001	0,001	0,000	0,002	0,006	0,004	0,003
La 10	0,051	-0,060	0,034	0,003	0,708	0,006	0,006	0,020	0,000	0,018	-0,001	0,018
Nd 1	0,044	0,408	0,051	0,654	0,609	-0,114	0,007	0,010	0,008	0,015	0,015	0,021
Nd 10	0,510	5,154	0,651	8,037	5,316	0,136	0,105	0,095	0,119	0,144	0,009	0,230
Pr 1	0,031	-0,008	-0,003	0,021	0,221	-0,126	0,001	0,034	0,004	0,010	0,012	0,003
Pr 10	0,619	-0,574	0,031	0,204	0,094	0,168	0,080	0,704	0,132	0,203	0,138	0,063
TA-1743	33,861	24,538	37,952	15,333	21,458	28,442	29,639	37,057	41,372	37,759	41,782	37,542
TA-1831	37,061	27,138	41,452	16,933	23,658	31,142	32,439	40,557	45,272	41,159	45,882	41,042
TA-1914	35,661	25,938	39,852	16,233	22,658	29,942	31,139	38,957	43,472	39,659	43,982	39,542
TA-1693	43,421	32,977	48,503	19,767	27,616	36,583	38,079	49,813	55,543	48,219	56,264	50,483
TA-1709	38,021	28,977	42,503	17,367	24,116	32,083	33,379	43,813	48,943	42,319	46,964	44,483
St 1 P-p №1	0,571	0,510	0,608	0,234	0,449	0,457	0,472	0,590	0,652	0,611	0,635	0,598
St 2 P-p №1	1,931	1,707	2,059	0,780	1,356	1,535	1,592	2,001	2,216	2,058	2,161	2,028
St 3 P-p №1	6,271	5,567	6,699	2,602	4,126	4,955	5,142	6,331	6,976	6,698	6,881	6,588
St 4 P-p №1	7,801	6,897	8,229	3,132	5,006	6,175	6,402	7,951	8,796	8,308	8,531	8,078
St 1 Kц-2	1,066	1,032	1,176	0,483	0,774	0,874	0,907	1,138	1,265	1,177	1,270	1,156
St 2 Kц-2	10,316	9,922	11,116	4,590	6,313	8,312	8,631	10,818	11,925	11,117	11,920	10,916
St 3 Kц-2	30,816	29,312	33,216	13,710	18,923	24,812	25,611	32,218	35,525	33,317	35,420	32,616

ПРИЛОЖЕНИЕ В (продолжение). Результаты измерений по градуировочной зависимости № 2.

	Eu 272.778	Eu 281.395	Eu 372.494	Eu 381.967	Eu 390.711	Eu 393.050	Eu 397.199	Eu 412.970	Eu 412.974	Eu 420.505	Eu 443.553
Gd+Sm 10	0,532	0,577	0,681	0,517	0,529	0,523	0,561	0,502	0,502	0,590	0,526
Gd+Sm 20	0,645	0,741	0,931	0,613	0,628	0,618	0,691	0,584	0,584	0,761	0,626
Gd 1	-0,008	0,010	0,003	0,003	0,004	0,003	0,009	0,002	0,001	0,010	-0,002
Sm 1	0,000	0,003	0,018	0,000	-0,001	0,001	-0,001	-0,001	0,000	0,000	0,001
Eu 1	0,677	0,645	0,641	0,742	0,649	0,747	0,641	0,746	0,746	0,736	0,657
Y 1	0,045	0,042	0,042	0,042	0,042	0,051	0,041	0,042	0,042	0,042	0,042
Ce 1	0,031	0,031	0,030	0,029	0,041	0,027	0,040	0,030	0,030	0,031	0,031
Ce 10	0,001	0,006	0,002	-0,008	0,116	-0,035	0,113	-0,004	0,003	0,013	0,012
La 1	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
La 10	-0,006	-0,008	0,107	0,001	-0,003	0,010	0,005	0,001	0,000	-0,003	0,062
Nd 1	-0,001	0,002	0,008	0,002	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	-0,002	-0,002
Nd 10	-0,003	0,010	0,094	0,019	0,030	0,025	0,015	0,011	0,014	-0,019	-0,021
Pr 1	-0,002	0,000	0,002	-0,001	0,000	0,001	0,009	0,000	-0,001	0,000	0,000
Pr 10	-0,001	0,003	0,041	-0,007	-0,001	0,019	0,155	-0,004	-0,010	-0,004	0,004
TA-1743	0,016	0,018	0,298	0,000	0,398	-0,060	0,405	0,002	0,032	0,032	0,152
TA-1831	-0,004	0,001	0,311	-0,017	0,420	-0,084	0,429	-0,016	0,017	0,017	0,148
TA-1914	-0,002	-0,002	0,298	-0,019	0,397	-0,083	0,406	-0,018	0,014	0,014	0,141
TA-1693	0,127	0,137	0,515	0,105	0,631	0,025	0,648	0,105	0,144	0,159	0,311
TA-1709	0,114	0,124	0,452	0,093	0,555	0,022	0,568	0,093	0,127	0,140	0,275
St 1 P-p №1	0,012	0,016	0,017	0,013	0,020	0,012	0,019	0,014	0,013	0,014	0,014
St 2 P-p №1	0,007	0,011	0,023	0,008	0,031	0,004	0,029	0,009	0,007	0,010	0,013
St 3 P-p №1	0,110	0,113	0,151	0,109	0,185	0,096	0,180	0,113	0,108	0,116	0,129
St 4 P-p №1	0,017	0,022	0,077	0,017	0,112	0,003	0,104	0,023	0,016	0,025	0,043
St 1 Кц-2	0,000	0,002	0,010	0,000	0,014	0,002	0,014	0,001	0,000	0,002	0,005
St 2 Кц-2	0,000	0,002	0,094	-0,003	0,134	0,016	0,128	0,005	-0,004	0,012	0,039

St 3 K _{II} -2	0,003	0,000	0,284	-0,011	0,392	0,048	0,386	0,014	-0,015	0,034	0,116
-------------------------	-------	-------	-------	--------	-------	-------	-------	-------	--------	-------	-------

ПРИЛОЖЕНИЕ В (продолжение). Результаты измерений по градуировочной зависимости № 2.

	Gd 301.014	Gd 303.285	Gd 303.406	Gd 308.200	Gd 310.051	Gd 335.047	Gd 335.863	Gd 336.223	Gd 342.247	Gd 343.999	Gd 354.579	Gd 354.937	Gd 358.496	Gd 364.620	Gd 376.841
Gd+Sm 10	10,595	10,595	10,595	10,393	10,799	10,708	10,292	10,493	10,602	10,700	10,101	10,798	10,501	10,801	11,298
Gd+Sm 20	20,895	20,995	20,995	20,393	21,199	21,008	20,292	20,693	20,802	21,100	19,901	21,298	20,601	21,201	22,298
Gd 1	1,113	1,105	1,115	1,127	1,137	1,133	1,085	1,103	1,121	1,130	1,050	1,119	1,179	1,112	1,169
Sm 1	0,001	0,012	0,004	0,019	0,002	-0,003	0,003	0,002	0,001	-0,003	0,013	-0,003	-0,001	-0,015	-0,002
Eu 1	-0,001	0,000	0,002	0,021	0,000	-0,003	0,001	-0,004	-0,001	-0,002	0,002	0,000	0,000	-0,001	0,000
Y 1	-0,001	0,001	0,000	0,018	0,000	-0,002	0,001	0,004	0,000	0,001	0,010	0,013	-0,045	0,000	-0,021
Ce 1	-0,001	0,007	0,002	0,001	0,002	-0,007	0,006	0,000	0,012	0,012	0,067	0,005	0,003	-0,003	-0,002
Ce 10	-0,020	0,025	0,003	-0,183	0,000	-0,060	0,030	-0,020	0,097	0,104	0,636	0,024	0,007	-0,046	-0,040
La 1	-0,003	0,001	0,003	0,014	0,000	-0,002	-0,002	-0,005	0,000	0,000	0,002	0,001	-0,001	0,001	0,000
La 10	-0,002	0,002	0,001	0,020	-0,001	-0,003	-0,005	-0,004	0,003	0,036	-0,001	0,002	-0,010	-0,002	0,009
Nd 1	-0,001	0,001	-0,002	0,012	0,000	0,003	0,003	-0,002	0,000	0,004	0,000	0,005	-0,001	0,000	-0,005
Nd 10	0,010	0,002	-0,018	0,027	-0,005	0,049	0,041	-0,012	-0,001	0,066	-0,002	0,056	0,020	-0,018	-0,066
Pr 1	-0,003	0,001	-0,001	0,032	0,000	-0,001	0,001	-0,001	-0,001	0,003	0,003	-0,001	-0,002	0,024	0,001
Pr 10	-0,014	0,007	-0,034	0,410	0,020	0,010	0,038	0,036	0,000	0,062	0,053	-0,005	0,004	0,456	0,027
TA-1743	-0,047	0,076	-0,008	0,145	0,013	-0,066	0,154	0,034	0,369	0,480	1,688	-0,063	-0,057	-0,016	0,198
TA-1831	-0,065	0,071	-0,033	0,149	-0,005	-0,090	0,155	0,020	0,391	0,518	1,838	-0,085	-0,078	-0,035	0,199
TA-1914	-0,072	0,064	-0,034	0,146	-0,008	-0,092	0,152	0,021	0,370	0,494	1,758	-0,080	-0,073	-0,036	0,188
TA-1693	1,717	1,876	1,761	1,938	1,821	1,696	1,948	1,771	2,273	2,434	3,956	2,121	1,798	1,758	2,056
TA-1709	1,537	1,676	1,591	1,738	1,631	1,526	1,748	1,611	2,033	2,174	3,506	1,921	1,618	1,568	1,826
St 1 P-p №1	0,012	0,014	0,010	0,031	0,014	0,007	0,013	0,010	0,019	0,021	0,039	0,013	0,011	0,012	0,010
St 2 P-p №1	0,004	0,009	0,003	0,034	0,007	-0,007	0,009	0,001	0,026	0,031	0,098	0,003	0,002	-0,001	-0,003
St 3 P-p №1	0,096	0,110	0,095	0,141	0,103	0,071	0,112	0,086	0,164	0,181	0,398	0,091	0,090	0,078	0,076
St 4 P-p №1	0,003	0,024	0,007	0,061	0,013	-0,027	0,025	-0,006	0,089	0,112	0,386	-0,002	-0,007	-0,021	-0,023
St 1 Кц-2	0,001	0,004	0,000	0,020	0,001	0,001	0,007	0,003	0,013	0,014	0,071	-0,003	0,002	0,001	0,005
St 2 Кц-2	-0,010	0,023	-0,010	0,050	0,001	0,015	0,048	0,010	0,109	0,145	0,653	-0,018	0,014	-0,002	0,060
St 3 Кц-2	-0,034	0,067	-0,026	0,138	0,003	0,049	0,143	0,027	0,324	0,436	1,973	-0,048	0,042	-0,009	0,181

ПРИЛОЖЕНИЕ В (продолжение). Результаты измерений по градуировочной зависимости № 2.

	La 338.09 1	La 375.90 8	La 379.08 2	La 379.47 8	La 384.90 1	La 387.16 3	La 392.92 2	La 398.85 2	La 399.57 5	La 403.16 9	La 404.29 1	La 407.73 4	La 408.67 2	La 412.32 3	La 442.99 0
Gd+Sm 10	0,594	1,424	0,604	0,563	0,689	0,959	0,575	0,596	0,586	0,590	1,575	0,517	0,563	0,554	0,534
Gd+Sm 20	0,033	1,764	0,031	-0,037	0,234	0,778	0,036	0,022	0,012	0,092	2,035	-0,027	-0,041	-0,034	-0,085
Gd 1	0,008	0,058	-0,011	0,009	0,009	0,021	0,007	0,007	0,009	0,007	0,017	0,008	0,008	0,003	0,012
Sm 1	0,002	0,052	0,001	0,005	-0,062	0,034	-0,003	0,003	0,003	0,002	0,106	0,000	0,000	-0,007	0,000
Eu 1	0,000	0,002	0,001	0,001	-0,004	0,001	-0,005	0,002	0,002	0,001	0,003	-0,001	0,001	-0,007	0,004
Y 1	0,019	0,018	0,018	0,019	0,018	0,017	0,019	0,018	0,018	0,018	0,018	0,096	0,018	0,014	0,021
Ce 1	0,002	0,005	0,003	0,009	0,010	0,004	0,009	0,003	0,001	0,008	0,006	0,030	0,001	0,021	0,021
Ce 10	-0,003	0,021	0,001	0,058	0,080	0,013	0,059	0,007	-0,011	0,057	0,000	0,254	-0,012	0,257	0,157
La 1	0,003	0,003	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,003	0,002	0,002	-0,003	0,002
La 10	11,054	9,892	11,083	11,055	12,013	10,103	10,084	11,053	11,065	9,652	10,034	10,021	11,055	11,016	11,037
Nd 1	0,023	0,052	0,024	0,024	0,019	0,018	0,043	0,022	0,020	0,108	0,024	0,022	0,021	0,017	0,021
Nd 10	0,034	0,424	0,041	0,051	-0,026	-0,019	0,281	0,024	-0,006	1,122	0,075	0,054	0,009	0,022	-0,002
Pr 1	0,002	0,001	0,003	0,005	0,016	0,001	0,052	0,001	0,025	0,035	-0,002	-0,003	0,004	-0,002	0,000
Pr 10	0,056	0,018	0,074	0,113	0,343	0,039	0,995	0,039	0,496	0,651	-0,033	0,122	0,076	0,058	-0,008
TA-1743	21,540	19,039	21,744	21,648	22,247	20,642	20,241	21,441	21,143	19,541	19,443	19,933	21,346	21,853	21,218
TA-1831	23,540	20,839	23,844	23,748	24,347	22,542	22,241	23,541	23,243	21,341	21,143	21,733	23,246	23,853	23,218
TA-1914	22,940	20,339	23,244	23,048	23,747	22,042	21,641	22,841	22,643	20,741	20,643	21,233	22,746	23,353	22,518
TA-1693	29,181	25,178	29,688	29,497	30,194	27,984	27,583	29,182	28,886	25,582	26,186	27,066	28,892	29,506	28,436
TA-1709	25,681	22,078	26,088	25,897	26,594	24,684	24,283	25,682	25,386	22,482	23,186	23,766	25,392	26,006	25,036
St 1 P-p №1	0,288	0,257	0,289	0,285	0,293	0,277	0,271	0,284	0,278	0,252	0,261	0,267	0,287	0,288	0,288
St 2 P-p №1	1,015	0,906	1,015	1,003	1,034	0,981	0,952	1,003	0,980	0,887	0,925	0,943	1,014	1,036	1,017
St 3 P-p №1	2,975	2,713	2,965	2,926	3,084	2,854	2,774	2,925	2,855	2,654	2,685	2,771	2,946	3,046	3,057
St 4 P-p №1	4,075	3,653	4,075	4,006	4,154	3,924	3,814	4,025	3,925	3,574	3,675	3,771	4,046	4,166	4,127
St 1 КЦ-2	0,639	0,558	0,631	0,625	0,646	0,604	0,588	0,624	0,613	0,575	0,572	0,582	0,628	0,638	0,637

St 2 Кц-2	6,074	5,322	6,023	5,975	6,155	5,743	5,612	5,944	5,855	5,483	5,415	5,540	5,965	6,088	6,138
St 3 Кц-2	18,014	15,812	17,713	17,515	18,215	17,013	16,612	17,514	17,215	16,213	16,115	16,410	17,715	18,118	18,008

ПРИЛОЖЕНИЕ В (продолжение). Результаты измерений по градуировочной зависимости № 2.

	Nd 380.536	Nd 384.852	Nd 385.175	Nd 386.341	Nd 394.151	Nd 395.115	Nd 396.311	Nd 401.225	Nd 404.080	Nd 406.109	Nd 410.946	Nd 415.608	Nd 417.732	Nd 424.737	Nd 430.358	Nd 445.157
Gd+Sm 10	1,991	1,031	1,312	0,838	0,550	0,592	3,107	0,581	1,129	0,781	1,232	0,906	0,006	1,190	0,566	0,522
Gd+Sm 20	3,351	1,241	1,972	0,948	0,398	0,466	5,507	0,384	3,369	0,764	1,732	1,097	-0,002	1,730	0,415	0,343
Gd 1	0,059	0,009	-0,012	0,006	0,009	0,012	-0,030	0,013	0,479	0,020	0,012	0,017	0,005	0,009	0,013	0,013
Sm 1	-0,002	0,043	0,116	0,029	0,001	0,007	0,296	0,005	0,084	0,017	0,085	0,047	0,003	0,076	-0,003	-0,005
Eu 1	-0,004	-0,021	0,001	-0,031	0,033	0,001	0,005	-0,001	0,055	-0,005	0,001	0,002	0,003	-0,021	0,004	0,009
Y 1	0,016	0,023	0,015	0,015	0,018	0,010	0,019	0,023	0,041	0,016	0,015	0,017	0,854	0,016	0,016	0,022
Ce 1	0,004	0,329	0,006	0,009	-0,014	-0,014	0,018	0,218	0,532	-0,002	0,010	0,014	0,020	0,008	0,042	0,004
Ce 10	0,013	3,228	-0,020	0,041	-0,138	-0,171	0,082	2,118	5,141	-0,041	0,052	0,081	-0,008	0,056	0,385	-0,022
La 1	0,000	-0,003	0,000	0,002	0,001	0,002	0,005	0,001	0,099	0,000	0,000	0,003	0,000	-0,001	-0,001	0,007
La 10	-0,042	0,072	-0,076	0,000	-0,001	0,005	0,086	0,001	0,810	2,087	0,018	0,006	0,006	-0,004	0,001	-0,014
Nd 1	0,718	0,560	0,702	0,829	0,798	0,753	0,569	0,638	0,603	0,645	0,725	0,988	0,011	0,627	0,766	0,783
Nd 10	8,921	6,998	8,714	10,205	9,962	9,364	7,061	7,838	4,999	7,937	8,900	12,202	0,135	7,805	9,527	9,731
Pr 1	0,034	-0,001	0,111	0,033	0,039	0,065	0,065	0,017	0,197	0,022	0,018	0,022	0,003	0,144	0,085	0,025
Pr 10	0,388	-0,129	1,902	0,318	0,545	0,924	1,081	0,149	0,255	0,234	0,102	0,124	0,046	2,505	1,357	0,245
TA-1743	7,832	23,062	6,256	8,010	8,030	7,450	6,170	16,800	21,300	10,600	7,760	8,000	0,101	7,600	8,780	8,030
TA-1831	8,912	25,462	7,176	9,140	9,160	8,540	6,980	18,500	23,500	11,800	8,820	9,110	0,105	8,610	9,980	9,160
TA-1914	8,482	24,462	6,806	8,700	8,700	8,100	6,630	17,800	22,500	11,400	8,390	8,670	0,098	8,190	9,480	8,710
TA-1693	10,903	31,124	8,751	11,100	11,000	10,300	8,660	21,600	27,300	14,100	10,700	11,000	0,166	10,500	12,100	11,000
TA-1709	9,523	27,224	7,591	9,680	9,630	8,990	7,590	18,900	23,800	12,300	9,400	9,650	0,144	9,150	10,500	9,690
St 1 P-p №1	0,121	0,349	0,100	0,135	0,118	0,119	0,097	0,223	0,449	0,147	0,122	0,125	0,012	0,116	0,136	0,126
St 2 P-p №1	0,392	1,164	0,309	0,451	0,390	0,376	0,321	0,743	1,356	0,500	0,397	0,406	0,009	0,390	0,445	0,410
St 3 P-p №1	1,361	3,904	1,075	1,555	1,361	1,307	1,102	2,489	4,126	1,668	1,372	1,406	0,113	1,334	1,527	1,406
St 4 P-p №1	1,561	4,664	1,225	1,815	1,551	1,487	1,282	2,989	5,006	2,028	1,582	1,616	0,029	1,554	1,787	1,606
St 1 Кц-2	0,251	0,714	0,221	0,280	0,273	0,261	0,199	0,529	0,774	0,334	0,270	0,273	0,004	0,263	0,306	0,278

St 2 Кц-2	2,429	6,833	2,133	2,692	2,691	2,521	1,922	5,042	6,313	3,197	2,651	2,625	0,039	2,573	2,956	2,695
St 3 Кц-2	7,329	20,513	6,483	7,952	8,141	7,651	5,802	15,112	18,923	9,537	7,841	7,745	0,113	7,773	8,726	8,145

ПРИЛОЖЕНИЕ В (продолжение). Результаты измерений по градуировочной зависимости № 2.

	Pr 390.844	Pr 400.871	Pr 406.282	Pr 411.848	Pr 414.311	Pr 414.314	Pr 417.939	Pr 417.942	Pr 418.952	Pr 422.298	Pr 422.533	Pr 440.884
Gd+Sm 10	0,576	1,045	1,026	4,947	0,496	0,496	0,581	0,581	0,475	0,791	3,595	0,525
Gd+Sm 20	0,612	1,605	1,616	9,157	0,536	0,536	0,691	0,691	0,470	1,106	6,575	0,581
Gd 1	0,011	0,005	0,058	0,025	0,003	0,003	0,006	0,007	0,008	0,021	0,024	0,001
Sm 1	0,002	-0,011	-0,013	0,501	-0,013	-0,013	0,006	0,006	-0,005	-0,003	0,312	-0,003
Eu 1	0,002	0,001	0,016	0,007	0,001	0,001	0,004	0,006	0,008	0,001	0,006	0,000
Y 1	0,012	0,006	0,009	0,010	0,005	0,005	0,008	0,008	0,015	0,009	0,008	0,008
Ce 1	0,190	0,025	0,047	-0,006	-0,030	-0,030	0,011	0,009	0,044	0,058	0,010	0,057
Ce 10	1,889	0,237	0,424	-0,211	-0,329	-0,329	0,096	0,090	0,388	0,610	0,007	0,526
La 1	-0,001	0,000	-0,001	0,006	0,004	0,004	0,001	0,005	0,003	0,000	-0,001	0,002
La 10	0,013	0,010	-0,001	0,036	-0,079	-0,079	0,002	0,001	-0,123	0,002	-0,013	0,007
Nd 1	0,004	0,070	0,023	0,002	0,023	0,021	0,040	0,039	0,001	0,029	-0,006	0,000
Nd 10	0,015	0,873	0,285	0,026	0,247	0,228	0,469	0,461	-0,055	0,325	-0,041	0,005
Pr 1	0,693	0,761	0,725	0,531	0,924	0,926	0,779	0,786	0,812	0,766	0,632	0,783
Pr 10	13,009	14,304	13,606	9,976	17,312	17,309	14,605	14,706	15,205	14,309	11,905	14,712
TA-1743	9,400	4,510	4,550	1,710	2,030	2,030	4,220	4,210	4,570	5,960	2,670	5,310
TA-1831	10,400	5,010	5,090	1,920	2,300	2,300	4,730	4,730	5,190	6,550	2,990	5,900
TA-1914	9,880	4,760	4,800	1,810	2,170	2,170	4,490	4,480	4,820	6,230	2,820	5,600
TA-1693	12,500	6,430	6,130	2,660	2,790	2,790	5,710	5,690	6,150	7,560	3,820	7,100
TA-1709	11,000	5,370	5,420	2,380	2,450	2,450	5,000	5,000	5,450	6,640	3,370	6,230
St 1 P-p №1	0,154	0,075	0,079	0,025	0,036	0,036	0,070	0,071	0,084	0,097	0,049	0,080
St 2 P-p №1	0,509	0,238	0,252	0,065	0,102	0,102	0,224	0,222	0,262	0,309	0,152	0,263
St 3 P-p №1	1,669	0,803	0,847	0,218	0,360	0,360	0,746	0,736	0,842	1,017	0,494	0,872
St 4 P-p №1	2,049	0,952	1,015	0,248	0,398	0,398	0,889	0,872	1,019	1,237	0,598	1,056
St 1 Кц-2	0,328	0,175	0,232	0,086	0,104	0,104	0,167	0,167	0,192	0,212	0,113	0,200
St 2 Кц-2	3,188	1,677	2,246	0,756	0,956	0,956	1,593	1,593	1,810	1,998	1,086	1,939

St 3 K _{II} -2	9,398	5,047	6,876	2,231	2,934	2,934	4,853	4,853	5,460	6,028	3,316	5,889
-------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

ПРИЛОЖЕНИЕ В (продолжение). Результаты измерений по градуировочной зависимости № 2.

	Sm 330.637	Sm 356.826	Sm 359.260	Sm 360.949	Sm 363.427	Sm 367.082	Sm 373.126	Sm 388.528	Sm 428.079	Sm 442.434	Sm 443.432	Sm 446.734
Gd+Sm 10	10,694	10,283	10,398	10,795	9,750	10,426	10,400	9,000	11,105	10,397	11,200	10,497
Gd+Sm 20	20,494	19,883	20,198	20,795	18,480	20,326	20,200	17,090	21,405	19,997	21,200	20,197
Gd 1	0,057	0,048	0,260	0,042	0,038	-0,085	-0,064	0,045	0,038	0,050	0,057	0,084
Sm 1	1,130	1,107	0,897	1,187	1,019	1,239	1,193	0,946	1,254	1,124	1,155	1,105
Eu 1	0,015	0,007	0,012	0,017	0,005	-0,041	0,029	0,058	0,012	0,015	0,011	0,012
Y 1	0,008	0,008	0,009	0,012	0,000	-0,038	0,020	0,011	0,008	0,012	0,014	0,011
Ce 1	0,031	0,040	0,022	0,062	0,018	-0,005	0,039	0,017	0,096	0,047	0,035	0,054
Ce 10	-0,011	0,177	-0,032	0,304	-0,010	0,080	0,050	-0,108	0,534	0,171	0,020	0,249
La 1	0,000	-0,004	0,000	0,001	-0,008	-0,045	0,007	-0,001	-0,003	0,002	0,002	0,000
La 10	-0,002	-0,005	0,000	-0,034	-0,008	0,001	0,098	-0,003	-0,291	-0,031	-0,029	0,086
Nd 1	0,001	0,006	0,024	0,004	0,068	-0,041	0,071	0,010	0,033	0,002	0,004	0,003
Nd 10	0,015	0,104	0,293	0,052	0,934	-0,080	0,772	0,095	0,331	0,043	0,012	0,059
Pr 1	0,005	-0,010	0,001	-0,002	-0,003	-0,030	0,006	0,071	0,015	0,009	0,002	-0,005
Pr 10	0,110	-0,098	0,010	-0,057	0,035	0,051	0,070	1,370	0,242	0,241	0,011	-0,079
TA-1743	-0,001	0,698	0,269	1,070	0,842	0,554	0,707	0,446	2,350	0,599	0,054	1,090
TA-1831	-0,018	0,755	0,284	1,150	0,936	0,586	0,789	0,471	2,580	0,635	0,026	1,180
TA-1914	-0,026	0,712	0,269	1,100	0,889	0,550	0,749	0,450	2,470	0,605	0,029	1,130
TA-1693	0,796	1,720	1,350	2,230	1,890	1,330	1,630	1,300	3,360	1,590	0,893	2,310
TA-1709	0,769	1,560	1,230	2,000	1,700	1,190	1,490	1,190	3,000	1,450	0,837	2,050
St 1 P-p №1	0,013	0,038	0,016	0,029	0,055	-0,050	0,023	0,018	0,048	0,024	0,015	0,029
St 2 P-p №1	0,031	0,086	0,039	0,093	0,110	-0,033	0,054	0,051	0,184	0,075	0,048	0,087
St 3 P-p №1	0,086	0,217	0,127	0,275	0,277	-0,003	0,165	0,167	0,510	0,209	0,118	0,266
St 4 P-p №1	0,121	0,274	0,142	0,362	0,337	0,049	0,211	0,210	0,744	0,274	0,159	0,345
St 1 Кц-2	0,018	0,029	0,020	0,050	0,031	-0,022	0,024	0,026	0,096	0,036	0,017	0,050
St 2 Кц-2	0,146	0,338	0,185	0,460	0,383	0,269	0,216	0,257	0,905	0,308	0,139	0,454

St 3 Кц-2	0,428	1,028	0,548	1,398	1,153	0,917	0,665	0,770	2,744	0,918	0,403	1,377
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

ПРИЛОЖЕНИЕ В (продолжение). Результаты измерений по градуировочной зависимости № 2.

	Y 224.306	Y 242.220	Y 320.332	Y 324.228	Y 332.788	Y 354.901	Y 360.073	Y 360.192	Y 361.105	Y 363.312	Y 371.030	Y 377.433	Y 378.870	Y 437.494
Gd+Sm 10	0,002	0,002	0,001	0,008	0,115	0,026	0,021	0,087	0,060	-0,006	-0,002	0,083	0,009	0,073
Gd+Sm 20	0,001	-0,001	-0,004	0,013	0,219	0,042	0,037	0,166	0,112	-0,013	-0,006	0,160	0,001	0,132
Gd 1	0,004	0,007	0,004	0,005	0,005	-0,029	0,006	0,009	0,011	0,004	0,004	0,008	0,005	0,005
Sm 1	-0,001	0,003	-0,001	-0,001	0,012	0,000	0,001	0,005	0,000	-0,001	0,000	0,004	-0,001	0,008
Eu 1	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Y 1	0,861	0,878	0,877	0,972	0,949	0,914	0,959	0,873	0,960	0,869	0,955	0,951	0,959	0,944
Ce 1	0,020	0,022	0,021	0,021	0,022	0,025	0,022	0,022	0,022	0,020	0,019	0,021	0,036	0,021
Ce 10	0,000	0,012	-0,003	0,005	0,020	0,040	0,016	0,013	0,007	0,002	-0,011	0,002	0,143	0,005
La 1	0,000	0,000	-0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
La 10	0,000	0,004	-0,003	0,000	0,000	-0,001	-0,010	0,000	0,012	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000
Nd 1	-0,001	0,000	0,001	0,000	-0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	-0,002	0,000	-0,001	0,000	0,007
Nd 10	0,000	0,001	0,022	0,001	-0,029	0,019	0,012	0,007	0,012	-0,021	-0,001	-0,010	-0,005	0,087
Pr 1	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	-0,001	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,001
Pr 10	0,001	0,007	-0,002	-0,002	-0,001	-0,015	0,021	0,010	0,011	0,004	0,000	-0,010	-0,006	-0,034
TA-1743	0,018	0,035	0,010	0,029	0,054	0,147	0,055	0,055	0,077	-0,011	-0,006	0,003	0,496	0,089
TA-1831	0,011	0,030	0,001	0,021	0,048	0,149	0,051	0,052	0,073	-0,022	-0,017	-0,006	0,535	0,091
TA-1914	0,010	0,028	-0,001	0,020	0,046	0,144	0,048	0,048	0,071	-0,022	-0,016	-0,007	0,511	0,086
TA-1693	0,069	0,078	0,054	0,077	0,115	0,235	0,108	0,118	0,149	0,009	0,022	0,043	0,704	0,159
TA-1709	0,051	0,074	0,035	0,069	0,103	0,198	0,094	0,104	0,131	0,004	0,017	0,037	0,618	0,139
St 1 P-p №1	0,011	0,012	0,011	0,011	0,012	0,012	0,012	0,011	0,012	0,012	0,011	0,011	0,018	0,012
St 2 P-p №1	0,004	0,006	0,004	0,004	0,007	0,009	0,006	0,006	0,007	0,004	0,003	0,004	0,030	0,007
St 3 P-p №1	0,098	0,104	0,098	0,099	0,109	0,112	0,107	0,104	0,106	0,097	0,097	0,098	0,182	0,111
St 4 P-p №1	0,010	0,016	0,010	0,012	0,024	0,029	0,020	0,020	0,021	0,007	0,006	0,009	0,117	0,026
St 1 Кц-2	0,001	0,002	0,000	0,001	0,002	0,006	0,002	0,002	0,003	-0,001	0,000	0,000	0,016	0,003

St 2 Кц-2	0,000	0,009	0,002	0,004	0,013	0,049	0,015	0,014	0,028	-0,005	-0,004	-0,001	0,145	0,026
St 3 Кц-2	-0,002	0,026	0,005	0,010	0,038	0,147	0,044	0,041	0,083	-0,014	-0,014	-0,005	0,440	0,078

ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Результаты измерений по градуировочной зависимости № 3.

	Ce 380.153	Ce 393.109	Ce 394.275	Ce 401.239	Ce 404.076	Ce 407.571	Ce 407.585	Ce 413.380	Ce 413.765	Ce 418.660	Ce 429.668	Ce 446.021
Gd+Sm 10	-0,0258	-0,0027	-0,0034	-0,0196	0,014	-0,0774	-0,0954	-0,0028	-0,0013	-0,0024	-0,0115	-0,0059
Gd+Sm 20	0,8021	0,364	0,4223	0,9928	-2,0338	3,179	3,264	0,3071	0,3479	0,3199	0,8276	0,3247
Gd 1	2,7	-0,044	0,0242	0,096	-0,522	0,02	0,02	0,018	0,0242	0,0204	0,034	0,0197
Gd 10	24,285	-0,297	0,0901	0,9552	-0,14	0,02	0,02	0,0184	0,0951	0,0335	0,065	0,0351
Sm 1	0	0,0538	0,0049	-0,015	-0,1	0,37	0,37	0,0034	0,0008	0,0041	0,045	0,0047
Sm 10	0,1	0,518	0,0298	-0,069	-0,15	3,4	3,4	0,0026	-0,0186	-0,0045	0,3515	0,0054
Eu 1	0	-0,079	0,0091	0,039	-0,06	0,01	0,01	0,0057	0,0004	0,0075	0,007	0,0059
Eu 10	-0,2	-1,221	0,0571	0,712	-0,09	0,01	0,01	-0,0029	-0,0367	0,0123	0,017	0,0169
Ce 1	0,56	0,69	0,9602	0,2214	-0,28	1	0,9	0,9194	0,9837	0,9549	1,026	0,947
Ce 10	5,61	7,007	9,5092	2,1674	-2,74	9,85	8,87	9,1174	9,7437	9,3799	10,197	9,327
La 1	0	0	0,0024	0,0011	-0,1	0	0	0,0011	0,0019	0,0022	0,004	0,0031
La 10	0,14	-0,087	0,0259	-0,0003	-0,952	0,04	0	0,0139	0,0118	0,0052	0,095	0,0107
Nd 1	0,23	0,18	0,0578	0,7244	-0,415	0,01	0	0,0054	-0,0035	0,0139	0	0,0169
Nd 10	2,55	2,207	0,6122	7,8374	-2,199	0,21	0,12	0,0803	-0,012	0,1395	-0,078	0,1743
Pr 1	0,12	-0,011	0,0084	0,0149	-0,27	-0,02	0	0,032	0,0181	0,0076	0,014	0,0045
Pr 10	2,02	0,126	0,1433	0,0156	-0,05	-0,28	0,06	0,6044	0,3955	0,1075	0,076	0,0653
TA-1832	-0,6389	-0,351	-0,1267	-0,5912	3,8262	-4,821	-5,016	0,014	-0,0447	0,0024	-0,6284	-0,0016
TA-1875	-0,7169	-0,17	-0,1157	-0,8192	3,9462	-4,511	-4,716	0,0433	-0,0231	0,0274	-0,5954	0,0202
TA-1915	-0,8089	-0,124	-0,1507	-1,0312	3,8062	-4,621	-4,816	0,0197	-0,0485	0,0115	-0,6124	-0,0067
TA-1932	-0,8439	-0,161	-0,0806	-0,9422	3,9562	-5,861	-6,086	0,1161	0,036	0,0915	-0,6904	0,0826

ПРИЛОЖЕНИЕ Г (продолжение). Результаты измерений по градуировочной зависимости № 3.

	Eu 272.778	Eu 281.395	Eu 372.494	Eu 381.967	Eu 390.711	Eu 393.050	Eu 397.199	Eu 412.970	Eu 412.974	Eu 420.505	Eu 443.553
Gd+Sm 10	0,0015	0,0005	-0,0035	0,001	0,0002	0,0003	-0,0002	0,0017	0,0012	-0,0019	0,001
Gd+Sm 20	0,6154	0,7354	0,7474	0,6103	0,6248	0,6159	0,617	0,6032	0,6074	0,6825	0,6084
Gd 1	-0,0034	0,0119	0,004	0,003	0,0038	0,0036	0,0049	0,002	0,002	0,0114	0,0031
Gd 10	-0,0005	0,0662	-0,006	0,0003	0,004	0,0047	0,0193	-0,012	-0,012	0,073	-0,0103
Sm 1	0,0002	0,0018	0,018	0,0004	0,0017	0,0006	-0,0027	-0,0005	-0,0005	0,0005	0,0011
Sm 10	-0,0057	0,0038	0,161	0,0041	0,0142	0,0053	-0,0228	-0,0044	-0,0044	0,002	0,005
Eu 1	0,6888	0,6789	0,675	0,7584	0,6792	0,7684	0,7354	0,7666	0,7666	0,7685	0,6837
Eu 10	10,9978	10,1509	10,199	10,9944	10,0972	11,0234	10,0814	10,9526	10,9526	11,0985	10,9897
Ce 1	0,027	0,0299	0,028	0,0281	0,0402	0,0278	0,0367	0,0283	0,0282	0,0296	0,0291
Ce 10	0,0045	0,007	0,002	0,0053	0,1295	0,0041	0,1157	0,0045	0,0019	0,0147	0,0139
La 1	0,001	0,0033	0	1E-04	0,0002	0,0002	-0,0008	1E-04	0,0001	0,0003	0,001
La 10	-0,0044	0,0008	0,06	0,0002	-0,0049	0,0092	0,0016	0,0011	0,0011	-0,0024	0,0654
Nd 1	-0,0004	0,0035	0,01	0,002	0,0022	0,0026	0,0006	0,0006	0,0012	0,0002	-0,0008
Nd 10	-0,002	0,008	0,1091	0,0224	0,0184	0,0239	0,0178	0,0066	0,0117	0,0061	-0,0193
Pr 1	-0,0008	0,0021	0,002	-0,0004	0,0014	0,002	-0,0008	-0,0008	0,0001	0,0005	0
Pr 10	-0,0002	0,0041	0,027	-0,0095	0,024	0,0309	-0,0074	-0,0134	-0,0011	0,0109	-0,0017
TA-1832	0,7924	0,6174	0,5414	0,7983	0,7518	0,7779	0,74	0,8212	0,8144	0,7135	0,7834
TA-1875	0,7414	0,4984	0,4984	0,7313	0,6848	0,7159	0,664	0,7532	0,7464	0,6245	0,7194
TA-1915	0,6534	0,4074	0,4154	0,6523	0,6068	0,6299	0,579	0,6732	0,6664	0,5265	0,6464
TA-1932	0,5484	0,2704	0,2484	0,5383	0,4908	0,5179	0,472	0,5652	0,5564	0,4015	0,5374

ПРИЛОЖЕНИЕ Г (продолжение). Результаты измерений по градуировочной зависимости № 3.

	Gd 301.014	Gd 303.285	Gd 303.406	Gd 308.200	Gd 310.051	Gd 335.047	Gd 335.863	Gd 336.223	Gd 342.247	Gd 343.999	Gd 354.579	Gd 354.937	Gd 358.496	Gd 364.620	Gd 376.841
Gd+Sm 10	10,1002	10,1014	10,0003	10,1123	10,1003	10,0952	10,1028	10,0981	10,0996	10,1993	10,0996	10,1977	10,0997	10,0995	9,9973
Gd+Sm 20	19,9002	19,9014	19,8003	19,7123	20,0003	19,8952	19,8028	19,7981	19,7996	20,3993	20,0996	20,2977	19,7997	19,7995	19,7973
Gd 1	1,0603	1,05	1,049	1,0992	1,0596	1,0692	1,0589	1,0584	1,0693	1,0809	1,0602	1,0791	1,059	1,0491	1,0676
Gd 10	9,7403	9,68	9,689	9,7192	9,7496	9,8292	9,7389	9,7184	9,7493	9,9209	9,6802	9,8591	9,749	9,6591	9,7676
Sm 1	0,0116	0,0188	0,0155	0,0309	0,0117	-0,0001	0,0051	0,0096	0,0101	0,0064	0,0244	0,0058	0,0101	0,0209	0,0045
Sm 10	0,0118	0,077	0,0377	0,0325	0,0152	-0,0962	-0,0076	0,0117	-0,003	-0,0561	0,1222	-0,0374	0,0032	0,0932	-0,0383
Eu 1	-0,0007	-0,0005	0,0021	0,0307	-0,0002	0,0004	-0,006	-0,0016	-0,0023	-0,0002	0,0021	0,0039	-0,0013	-0,0031	-0,0012
Eu 10	-0,0069	-0,0078	0,0158	0,0385	-0,0002	0,0067	-0,0119	0,0024	-0,0471	-0,0432	0,0143	0,0311	-0,0106	-0,0636	0,0025
Ce 1	0,0036	0,0091	0,0058	0,0305	0,005	-0,0034	-0,0012	0,0008	0,0154	0,0156	0,065	-0,0061	0,0011	-0,0007	-0,0009
Ce 10	-0,0106	0,0129	-0,0016	-0,0245	0,0016	-0,0857	0,0037	-0,0336	0,0979	0,09	0,5988	-0,0229	-0,0068	-0,0586	-0,0513
La 1	-0,0009	-0,001	0,0005	0,0353	0,0001	-0,0009	-0,0079	-0,004	-0,0001	-0,0004	0,0008	-0,0005	-0,001	-0,0002	-0,0021
La 10	-0,0021	0,0007	0,0018	0,0449	-0,001	-0,0003	-0,0127	-0,004	0,0033	0,0354	-0,0004	0,0014	-0,0034	-0,0077	0,0011
Nd 1	-0,0001	-0,0013	-0,0021	0,0331	-0,0006	0,0046	-0,0062	-0,005	-0,0001	0,0081	-0,0022	0,0014	0,0033	-0,0018	-0,0037
Nd 10	0,0033	-0,0004	-0,0136	0,0496	-0,0031	0,0534	0,0248	-0,0151	0,0024	0,0974	-0,0185	0,0115	0,0517	-0,0306	-0,041
Pr 1	-0,0016	-0,0014	-0,0016	0,0457	-0,0006	0,0005	-0,0102	-0,0011	-0,0001	0,0079	0,0015	0,0018	0,0046	0,0258	-0,0019
Pr 10	-0,0099	-0,0106	-0,0386	0,4012	0,0014	0,016	-0,0059	0,0396	0,0029	0,1019	0,0415	0,0413	0,0604	0,4552	0,0109
TA-1832	19,7002	19,4014	19,6003	19,6123	19,6003	19,4952	19,4028	19,2981	19,4996	19,9993	19,7996	19,9977	19,4997	19,3995	19,3973
TA-1875	16,9002	16,5014	16,8003	16,7123	16,6003	16,4952	16,9028	16,3981	16,4996	16,7993	16,6996	16,6977	16,4997	16,4995	16,3973
TA-1915	14,5002	14,5014	14,5003	14,5123	14,4003	14,2952	14,6028	14,5981	14,2996	14,7993	14,5996	14,5977	14,6997	14,1995	14,1973
TA-1932	12,9002	12,9014	12,8003	12,8123	12,7003	12,6952	12,9028	12,8981	12,7996	13,2993	12,7996	12,8977	12,9997	12,8995	12,8973

ПРИЛОЖЕНИЕ Г (продолжение). Результаты измерений по градуировочной зависимости № 3.

	La 338.091	La 375.908	La 379.082	La 379.478	La 384.901	La 387.163	La 392.922	La 398.852	La 399.575	La 403.169	La 404.291	La 407.734	La 408.672	La 412.323	La 442.990
Gd+Sm 10	-0,0015	-0,007	-0,0038	-0,0031	-0,006	-0,0049	-0,001	-0,0018	-0,0023	-0,0019	-0,0384	0,0009	-0,002	-0,0042	-0,0019
Gd+Sm 20	0,0011	0,283	0,0433	0,0123	0,0823	0,3488	0,0355	0,0036	-0,0137	0,0848	0,9851	-0,0028	-0,0142	-0,0071	0,0061
Gd 1	0,0085	0,05	0,0112	0,0061	0,04	0,01	0,0072	0,0058	23	0,0046	0,02	0,0063	0,0057	0,03	0,0065
Gd 10	0,0416	0,548	0,0731	0,0306	0,02	0,03	0,0306	0,0314	213,75	0,0256	0,1	0,0301	0,0267	-0,07	0,0215
Sm 1	0,0035	0,07	0,0032	0,0039	0,66	0,22	0,0008	0,0034	0	0,0049	0,14	-1E-04	0,001	0,43	0,0045
Sm 10	0,01	0,673	0,0098	0,0202	6,037	2,0337	-0,0092	0,0153	-1	0,0217	1,2592	-0,0194	-0,0038	3,854	0,018
Eu 1	0,0041	0	0	0,0013	-0,02	0,01	0,0021	0,0041	-1	0,0024	0,01	0,001	0,0019	0,01	0,0069
Eu 10	0,0034	0	0,1	-0,0238	-0,28	0,03	-0,0103	0,0244	-16	0,0027	0	-0,0328	-0,0042	-0,02	0,0312
Ce 1	0,0038	0	0,0049	0,0034	-0,022	0,004	0,0084	0,0037	0,0013	0,0041	0,01	0,0488	0,0008	0,76	0,0216
Ce 10	-0,0091	0	0,0238	0,0015	-0,252	0,011	0,0561	0,0062	-0,0101	0,0117	0,05	0,4631	-0,0202	7,59	0,1711
La 1	0,0034	0	0,0022	0,0028	0,002	0,002	0,0016	0,0028	0,0017	0,0024	0,01	0,0022	0,0022	0,01	0,004
La 10	10,0638	9,51	10,0145	10,0598	10,415	10,392	9,8607	10,0676	10,0345	8,8011	9,95	9,9641	10,0497	0,1	10,0411
Nd 1	0,0224	0,08	0,0213	0,0234	0,014	0,01	0,0413	0,0226	0,0147	0,1208	0,02	0,0237	0,0203	0,24	0,0184
Nd 10	0,0215	0,711	0,0209	0,0432	-0,079	-0,087	0,2537	0,03	-0,0475	1,1638	0	0,0732	0,0156	2,611	-0,0295
Pr 1	0,004	0,01	0,0039	0,0081	0,013	0,002	0,0517	-0,0012	0,0241	0,0431	0	0,0085	0,0058	-0,02	-1E-04
Pr 10	0,0523	0,08	0,0699	0,1406	0,245	0,064	0,8767	-0,0218	0,4304	0,7128	0,01	0,1573	0,1082	-0,5	0,0017
TA-1832	-0,0269	0,071	-0,0722	-0,0384	-0,1501	-0,5372	-0,0062	-0,0196	0,0163	-0,0134	-1,5949	-0,0019	-0,0031	0,022	-0,019
TA-1875	-0,0194	0,047	-0,0701	-0,0267	-0,1441	-0,5322	0,0053	-0,0076	0,0332	-0,0042	-1,5349	0,012	0,0056	0,0347	-0,004
TA-1915	-0,0257	0,016	-0,0899	-0,0316	-0,1551	-0,5642	0,0052	-0,0131	0,039	-0,0045	-1,5649	0,0133	0,0018	0,0172	-0,0074
TA-1932	0,0118	-0,06	-0,0621	-0,0024	-0,1471	-0,6492	0,0397	0,0182	0,0727	0,0238	-1,9549	0,062	0,0401	0,0671	0,024

ПРИЛОЖЕНИЕ Г (продолжение). Результаты измерений по градуировочной зависимости № 3.

	Nd 380.536	Nd 384.852	Nd 385.175	Nd 386.341	Nd 394.151	Nd 395.115	Nd 396.311	Nd 401.225	Nd 404.080	Nd 406.109	Nd 410.946	Nd 415.608	Nd 417.732	Nd 424.737	Nd 430.358
Gd+Sm 10	-0,2088	-0,1189	-0,008	-0,0074	-0,005	-0,0046	-0,1683	-0,0022	0,009	-0,0032	-0,0329	-0,03	-0,0044	-0,0329	-0,0043
Gd+Sm 20	12,187	4,892	0,266	0,5854	0,4858	0,4366	5,326	0,3975	-2,2722	0,5676	1,367	1,3726	0,4428	1,1529	0,4376
Gd 1	1	0,05	0,0005	0,005	0,1	0,006	0,01	0,0113	-0,601	0,019	0,01	0,03	2	0,006	0,0165
Gd 10	9,65	0,06	-0,0108	-0,012	0,4	0,015	0,01	0,0182	-0,16	0,116	0,01	0,05	-13	-0,001	0,0897
Sm 1	0,2	0,79	0,0318	0,028	4,8	0,0022	0,56	0,0047	-0,12	0,019	0,117	0,126	90	0,097	-0,0024
Sm 10	2,01	7,237	0,2885	0,231	44,39	0,0119	5,173	0,0116	-0,18	0,149	1,0602	1,1089	833,3	0,8451	-0,0663
Eu 1	0	-0,04	-0,0003	-0,047	0,1	0,0009	-0,01	0,0003	-0,08	-0,005	0	0	0,0167	-0,016	0,0051
Eu 10	0	-0,51	-0,0051	-0,754	0,3	-0,0136	-0,01	-0,0248	-0,11	-0,074	0	-0,01	0,317	-0,171	0,0458
Ce 1	0	0,07	-0,0003	0,004	0,2	-0,0094	0,01	0,2474	-0,35	-0,004	0,008	0,01	0,0082	0,008	0,0424
Ce 10	0	0,6	-0,0104	0,068	2,2	-0,1129	0,08	2,4304	-3,4	-0,038	0,062	0,06	-0,0633	0,114	0,3654
La 1	0	0,01	-0,0002	-0,001	0	1E-04	0	0,001	-0,11	-0,001	-0,001	0,01	-0,0013	-0,005	0,0016
La 10	-0,1	8,69	-0,0049	-0,003	0,3	0,0039	0,11	0,0011	-0,991	2,082	0,003	0	0,075	0,006	-0,0089
Nd 1	0,8	0,14	0,0528	0,995	0,4	0,9171	0,88	0,7263	-0,51	0,762	0,9122	0,949	0,9532	0,806	0,8433
Nd 10	9,18	1,2	0,5831	10,266	4,6	10,0311	8,8	7,8483	-2,91	8,192	9,844	10,216	9,9732	8,951	9,0573
Pr 1	0	-0,01	-0,0391	0,039	0,1	0,0634	0,01	0,0199	-0,33	0,027	0,025	0,015	0,0141	0,185	0,1
Pr 10	1,22	-0,28	-0,7049	0,334	0,4	0,8201	-0,07	0,1163	-0,11	0,215	0,149	-0,042	-0,1808	2,961	1,3573
TA-1832	-15,113	-7,528	0,119	-0,3526	-0,0378	-0,0326	-8,044	-0,0238	4,1878	-0,3604	-1,573	-1,5774	0,2258	-1,1871	0,0005
TA-1875	-17,713	-7,148	0,144	-0,3156	-0,0441	-0,0437	-7,664	-0,0158	4,3178	-0,3724	-1,493	-1,4974	0,3438	-1,0971	-0,0111
TA-1915	-20,013	-7,318	0,136	-0,3266	-0,0524	-0,0415	-7,724	-0,024	4,1578	-0,4004	-1,513	-1,5274	0,3218	-1,1171	-0,0337
TA-1932	-22,313	-9,308	0,033	-0,2796	0,0083	0,0632	-9,814	0,0796	4,3178	-0,3784	-1,833	-1,8274	0,3818	-1,3571	0,0805

ПРИЛОЖЕНИЕ Г (продолжение). Результаты измерений по градуировочной зависимости № 3.

	Pr 390.844	Pr 400.871	Pr 406.282	Pr 411.848	Pr 414.311	Pr 414.314	Pr 417.939	Pr 417.942	Pr 418.952	Pr 422.298	Pr 422.533	Pr 440.884
Gd+Sm 10	-0,0034	-0,0825	-0,003	-0,008	0,0003	0,0003	-0,0009	0,0002	-0,001	-0,0076	-0,135	-0,0042
Gd+Sm 20	0,5967	5,7588	0,258	0,256	0,6127	0,6127	0,6506	0,6535	0,6033	0,8407	4,513	0,6188
Gd 1	0,0085	0,2	3,2	0,03	0,01	0,01	0,0069	0,0059	0,0036	0,018	0,06	0,0019
Gd 10	0,018	0,7	28,9	-0,03	-0,09	-0,02	-0,0061	0,0019	-0,0152	0,125	0,4	-0,0078
Sm 1	0,0029	1,3	0,1	0,8	-0,83	-0,57	0,0109	0,0084	-0,0007	0,013	0,44	0,004
Sm 10	0,006	11,667	1,3	7,422	-8,453	-5,939	0,0533	0,043	-0,0252	0,104	4,053	0,0158
Eu 1	0,0027	0	0,05	0,01	0	0,0013	0,008	0,0075	0,001	-0,003	0	0,0032
Eu 10	0,0243	-0,1	0,74	0,08	-0,41	0,0043	0,067	0,0617	-0,0308	-0,012	-0,04	0,0146
Ce 1	0,1742	0,2	0,04	-0,02	0,86	0,0075	0,0142	0,0142	0,0305	0,055	0	0,0564
Ce 10	1,7522	2,49	0,27	-0,32	8,42	0,044	0,1293	0,1293	0,2374	0,562	-0,11	0,5519
La 1	-0,0011	0	0,01	0	0,02	0,0029	0,001	0,001	0,0066	0	0	0,0011
La 10	0,0137	-0,2	-0,07	-0,38	-5,75	-0,0522	0,0034	0,0034	-0,0073	-0,007	0,01	0,005
Nd 1	0,0039	0,12	0,09	0,01	0,21	0,0211	0,042	0,0421	-0,0013	0,021	-0,02	-0,001
Nd 10	0,0349	1,39	0,93	0,03	2,32	0,1944	0,4494	0,4567	-0,0991	0,247	-0,11	-0,0007
Pr 1	0,7322	0,69	0,71	0,84	0,62	0,9104	0,8654	0,8627	0,9344	0,845	0,92	0,855
Pr 10	12,0822	12,02	12	14,38	10,72	15,0484	14,1214	14,1127	14,9944	14,277	14,97	14,064
TA-1832	-0,0644	-6,3312	0,234	0,121	0,0537	0,0537	-0,0777	-0,082	0,0303	-0,3443	-6,417	-0,0469
TA-1875	-0,0634	-7,7512	0,168	0,138	0,0513	0,0513	-0,0791	-0,0788	0,0321	-0,3683	-6,207	-0,0268
TA-1915	0,0554	-8,8612	0,108	0,142	0,1947	0,1947	0,0673	0,058	0,1963	-0,2523	-6,277	0,1058
TA-1932	-0,0437	-9,7712	0,063	0,026	0,08	0,08	-0,0769	-0,0795	0,0589	-0,4413	-8,077	-0,0367

ПРИЛОЖЕНИЕ Г (продолжение). Результаты измерений по градуировочной зависимости № 3.

	Sm 330.637	Sm 356.826	Sm 359.260	Sm 360.949	Sm 363.427	Sm 367.082	Sm 373.126	Sm 388.528	Sm 428.079	Sm 442.434	Sm 443.432	Sm 446.734
Gd+Sm 10	9,9488	10,1118	10,098	10,1977	9,9589	10,1645	10,2034	9,9782	10,2035	10,1981	9,8879	10,2012
Gd+Sm 20	19,0988	19,6118	19,598	19,9977	19,1989	20,0645	20,2034	19,1982	19,8035	19,8981	19,1979	19,9012
Gd 1	0,046	0,0337	0,2388	0,0337	0,0321	-0,1181	0,058	0,0396	0,0799	0,0452	0,0279	0,0792
Gd 10	0,021	0,0188	1,9378	-0,0762	0,0021	-0,9771	0,0905	0	0,2911	0,0088	0,016	0,3538
Sm 1	1,1073	1,1191	0,9138	1,169	1,0918	1,2259	1,1637	1,1065	1,1181	1,1494	1,1092	1,1098
Sm 10	10,0273	10,0291	8,2878	10,059	10,0318	11,0559	10,0537	10,0265	10,0081	10,0494	10,0192	10,0098
Eu 1	-0,0008	-0,0081	0,0023	0,0053	-0,0036	-0,0614	0,0116	0,0577	0,0143	0,0095	-0,0012	0,0034
Eu 10	-0,0183	-0,0043	-0,0026	0,0219	-0,0053	0,018	0,0276	0,9113	0,0132	0,0177	-0,0199	0,0059
Ce 1	0,0077	0,0162	0,0083	0,0401	0,0011	-0,0607	0,0113	0,002	0,0582	0,034	0,0033	0,0313
Ce 10	-0,0587	0,1671	-0,0148	0,287	-0,0042	0,0485	-0,0297	-0,0812	0,3761	0,1724	-0,0508	0,1878
La 1	0,0034	-0,0157	-0,0008	-0,0004	-0,0123	-0,0844	0,0051	0,0002	0,0146	0,0022	0	-0,0004
La 10	-0,0044	-0,0153	0,0025	-0,016	-0,0124	-0,0216	0,0883	0,0039	0,0456	-0,026	-0,0294	0,0812
Nd 1	-0,0025	-0,0003	0,0157	0,0043	0,0782	-0,089	0,0644	-0,0026	0,0375	0,0069	-0,0028	0,0038
Nd 10	-0,0001	0,1138	0,1692	0,052	0,9728	-0,0946	0,7148	-0,023	0,1894	0,0159	-0,0047	0,0458
Pr 1	0,002	-0,0116	-0,0007	-0,003	-0,0106	-0,0752	0,006	0,0866	0,0237	0,0162	0,0024	-0,0037
Pr 10	0,0942	-0,0097	-0,0093	-0,0524	0,0168	-0,0688	0,0948	1,5001	0,1334	0,1877	0,1002	-0,0667
TA-1832	16,0988	16,5118	16,998	16,7977	15,9989	16,4645	16,7034	16,1982	16,9035	16,7981	16,1979	16,8012
TA-1875	16,6988	17,2118	16,798	17,1977	16,6989	17,6645	17,9034	16,7982	17,4035	17,4981	16,8979	17,0012
TA-1915	16,5988	17,1118	16,298	17,2977	16,5989	17,5645	17,7034	16,6982	17,3035	17,2981	16,7979	17,1012
TA-1932	12,4988	12,9118	12,698	13,1977	12,4989	13,0645	13,3034	12,4982	13,1035	13,0981	12,5979	13,1012

